

THÈSE DE DOCTORAT EN CO-TUTELLE

Université du Québec à Trois-Rivières.

PHD Génie Papetier.

U.F.R. Sciences et Techniques de Franche-Comté.

Grade de Docteur de l'Université de Franche-Comté

Spécialité Chimie-Physique.

RÉTENTION D'ENCRE

PAR DES MATÉRIAUX POREUX NANOSTRUCTURÉS :

**Interaction de surface polymère/SiO₂ et structure des
composites formés.**

Par

GUYARD Aurélien

Soutenue en 2004 devant la commission d'examen :

Bohuslav V. Kokta	Professeur - Université du Québec à Trois-Rivières – CRPP
T.G.M. van de Ven	Professeur - Université Mc Gill Montréal – PPRC
Bernard Cabane	Directeur de Recherche CNRS - ESPCI – PMMH – Paris
Jean Phillippe Boisvert	Professeur - Université du Québec à Trois-Rivières – CRPP
Jacques Persello	HDR-Maître de conférences - Université de Franche Comté.

Université du Québec à Trois-Rivières

Service de la bibliothèque

Avertissement

L'auteur de ce mémoire ou de cette thèse a autorisé l'Université du Québec à Trois-Rivières à diffuser, à des fins non lucratives, une copie de son mémoire ou de sa thèse.

Cette diffusion n'entraîne pas une renonciation de la part de l'auteur à ses droits de propriété intellectuelle, incluant le droit d'auteur, sur ce mémoire ou cette thèse. Notamment, la reproduction ou la publication de la totalité ou d'une partie importante de ce mémoire ou de cette thèse requiert son autorisation.

REMERCIEMENTS.

Je tiens tout d'abord à remercier sincèrement mon directeur de thèse, le Professeur Jean-Philippe Boisvert pour ses conseils éclairés, sa patience, et le soutien moral apprécié qu'il m'a offert tout au long de cette étude.

Je voudrais également remercier mon codirecteur, le Professeur Jacques Persello, pour l'opportunité qu'il m'a donné d'accomplir ce doctorat en cotutelle.

Je remercie mes amis et collègues du Centre de Recherche en Pâtes et Papiers pour l'aide apportée à cette étude, pour leur amitié, et je les félicite surtout d'avoir réussi à supporter l'humour français aussi longtemps.

Sans oublier non plus mon ami Benoît, qui m'a toujours soutenu malgré la distance, et mes autres collègues du Laboratoire de Chimie Moléculaire des Interfaces, pour leur accueil chaleureux à chacune de mes visites.

Pour finir, je tiens surtout à remercier mes parents et toute ma famille, pour leur soutien inconditionnel, leurs encouragements, et l'immense aide qu'ils m'ont fournis pour en arriver jusqu'ici.

RESUME.

Actuellement, la demande de papiers couchés, dont l'utilisation est de plus en plus spécifique, augmente. Au niveau de l'impression jet d'encre, le but est d'obtenir une impression de qualité, favorisée par l'emploi de pigments spécialement utilisés pour leur capacité de rétention d'encre, où des couleurs vives et brillantes sèchent rapidement. Cet objectif ne peut être atteint qu'avec des pigments, possédant une porosité adéquate, et répartis de façon homogène à la surface du couchage.

L'objectif de cette étude est double. D'un point de vue fondamental, le but est d'étudier premièrement l'interaction entre des silices modèles et des polymères neutres, afin de bien comprendre et d'expliquer l'influence de ces interactions sur l'arrangement structural de ces particules dans une matrice polymérique. Une fois interprétées pour un système de référence, les silices modèles sont remplacées par des agrégats poreux, et l'objectif est alors de mesurer l'impact de la structure poreuse de ces agrégats sur les interactions avec le polymère et sur la distribution dans le polymère. D'un point de vue pratique, ces mélanges polymères – agrégats de silices poreuses, sont utilisés dans une application papetière, comme sauce de couchage, où les agrégats sont employés comme agents de rétention d'encre. Le but sera alors pour cet aspect pratique de déterminer l'influence de l'arrangement structural de ces agrégats poreux sur les qualités d'impression.

Pour atteindre ces objectifs, les différents polymères et silices ont été préalablement caractérisés. Les propriétés morphologiques des silices, (granulométrie laser, BET, CTAB), mais surtout leurs caractéristiques poreuses (porosité Hg, MET) ont été déterminées, en même temps que les propriétés physiques des polymères et leurs affinités pour le solvant (viscosité capillaire, compression osmotique). Il a fallu ensuite étudier leurs interactions en solution (isothermes d'adsorption) et leurs arrangements structuraux au sein de la matrice polymérique (SANS, MET, gonflement, tests mécaniques, MEB). Pour finir, l'influence de cette structuration dans un liant sur la qualité de l'impression jet d'encre a été observée (analyse d'image, imprimabilité). Toutes ces expériences ont été réalisées en faisant varier le pH (pH 9 et 5), la nature du polymère neutre (PEO, PVA et HPMC) et la structure propre des différents agrégats poreux, afin de déterminer les différents paramètres et leurs

influences sur les interactions polymère – silices et sur la structuration de ces dernières dans le film composite.

Toutes ces expériences ont permis de mettre en évidence que l'arrangement des silices modèles dans le film composite dépend de l'affinité du polymère pour la surface des silices, qui varie selon la nature même du polymère et de la chimie de surface des silices. L'évaporation du solvant lors de la formation du film composite induit une augmentation de la force ionique et de la concentration en polymères, qui favorisent l'accroissement des forces attractives de van der Waals et de déplétion, qui, en dépassant les forces répulsives (électrostatiques et stériques), conduisent à la formation de clusters. En fait moins le polymère a d'affinité pour les silices, et moins sa protection stérique est efficace contre l'agrégation des particules élémentaires.

Dans le cas des agrégats poreux, la structure propre de ceux-ci amène un facteur supplémentaire affectant la mouillabilité de la surface poreuse par le polymère. Le rapport de taille entre le polymère et les pores de l'agrégat détermine l'accessibilité du polymère à la surface poreuse de la silice. Quelque soit son affinité pour la silice et la chimie de surface de celle-ci, un polymère qui n'a pas accès à la surface de la silice, uniquement pour des raisons de restrictions de taille, ne s'adsorbe pas sur l'échantillon et leurs interactions sont faibles. Si le polymère a peu d'affinité pour leurs surfaces, les agrégats poreux, de la même façon que les silices élémentaires, ne sont pas dispersés de façon homogène dans le film et ont tendance à s'agréger sous forme de clusters.

Au niveau de l'application papetière, les agrégats poreux utilisés comme agents de rétention d'encre doivent posséder des caractéristiques poreuses adéquates susceptibles d'absorber la partie liquide de l'encre et de maintenir les pigments d'encre à la surface du couchage, là où ils ont été initialement déposés. De meilleurs résultats en terme de qualité d'impression sont obtenus si le volume poreux effectif, après adsorption du liant à l'intérieur de la structure poreuse des agrégats, est suffisant pour retenir la partie liquide de l'encre. Cela signifie alors qu'une bonne qualité d'impression est favorisée par un faible taux de recouvrement de l'agrégat par le polymère, qui ne peut accéder à la surface poreuse des agents de rétention d'encre.

TABLES DES MATIÈRES

Remerciements.....	ii
Résumé.....	iii
TABLES DES MATIÈRES	v
LISTE DES FIGURES.....	x
LISTE DES TABLEAUX	xv
LISTE DES SYMBOLES	xvi
LISTE DES ÉQUATIONS.....	xvii
LISTE DES ABRÉVIATIONS.....	xx
Chapitre 1 - Introduction.....	1
1.1 Généralités.....	1
1.2 Problématique.....	2
1.3 Déroulement de l'étude	4
1.3.1 Étude de silices modèles, du polymère et de leurs interactions	4
1.3.2 Étude des systèmes poreux.....	6
1.3.3 Couchage et imprimabilité	7
Chapitre 2 - Caractéristiques des composants et des surfaces.....	9
2.1 Les silices et leur chimie de surface.....	9
2.1.1 Origine de la charge de surface.....	9
2.1.2 Description de l'interface électrochimique.. ..	10
2.2 Les polymères.	11
2.2.1 Introduction.....	11
2.2.2 Comportement en solution.....	11
2.2.3 Etats des polymères.....	15
2.2.4 Adsorption de polymère à l'interface.....	17

Chapitre 3 - Caractéristiques des interactions et des systèmes.	20
3.1 Forces agissant sur les particules en solution ou forces colloïdales.	20
3.1.1 Interactions de van der Waals.	20
3.1.2 Interactions électrostatiques longues portées.	21
3.1.3 Interactions stériques dues aux polymères adsorbés.	22
3.1.4 Interactions dues aux polymères solubles et déplétion.	24
3.2 Stabilité et structure.	26
3.2.1 Structure des suspensions.	27
3.3 Caractérisation des systèmes.	28
3.3.1 Propriétés physiques et tests mécaniques des composites.	29
Chapitre 4 - Application au couchage et imprimabilité.	31
4.1 Introduction et généralités.	31
4.2 Absorption de liquide.	32
4.2.1 Absorption dans un pore	32
4.3 Qualité optique et imprimabilité.	34
4.3.1 Qualité du couchage.	34
4.3.2 Qualité de l'impression.	35
4.3.3 Influence de la qualité du couchage sur la qualité d'impression.	36
4.4 Les encres	37
4.4.1 Les colorants	37
4.4.2 Les véhicules.	38
4.4.3 Le séchage et les différents types de fixation des encres	38
Chapitre 5 - Méthodes expérimentales.	40
5.1 Granulométrie laser.	40
5.2 Adsorption de tensioactifs : CTAB.	40
5.3 Adsorption BET.	41
5.4 Porosité au mercure.	42
5.5 Viscosité capillaire.	42
5.6 Compression osmotique.	43
5.7 Isotherme d'adsorption.	43
5.8 Formations des films.	44
5.9 MET.	45

5.10	Diffusion de neutrons.....	45
5.11	Taux de gonflement.....	46
5.12	Tests mécaniques.....	46
5.13	MEB.....	47
5.14	Couchage.....	47
5.15	Analyse d'images.....	48
Chapitre 6 - Partie Expérimentale.....		49
6.1	Synthèses des silices nanométriques et des poreux.....	49
6.1.1	Synthèse des sols.....	49
6.1.2	Synthèse des agrégats de silice.....	50
6.2	Caractéristiques physiques des silices et des agrégats poreux.....	51
6.2.1	Détermination de la taille.....	51
6.2.2	Morphologie des agrégats poreux.....	54
6.2.3	Mesures des surfaces spécifiques et de la porosité des silices.....	55
6.2.4	Chimie de surface de la silice.....	58
6.3	Caractérisation des polymères.....	60
6.3.1	Présentation des polymères.....	60
6.3.2	Détermination des masses molaires.....	61
6.3.3	Détermination du rayon de giration des polymères (R_G).....	63
6.3.4	Détermination de la concentration critique de recouvrement (c^*).....	64
6.3.5	Bilan des valeurs caractéristiques mesurées par viscosimétrie.....	64
6.3.6	Détermination de la masse molaire des chaînes élastiques (M_c).....	65
6.3.7	Détermination du paramètre d'interaction polymère/solvant de Flory-Huggins (χ).....	65
6.4	Interactions polymères – silices modèles en solution diluée.....	67
6.4.1	Isothermes d'adsorption des PVA.....	68
6.4.2	Isothermes d'adsorption des PEO.....	69
6.4.3	Isothermes d'adsorption des HPMC.....	70
6.4.4	Interprétation et mécanisme d'adsorption.....	71
6.4.5	Epaisseurs adsorbées.....	75
6.5	Structures des films composites polymères – silices modèles.....	78
6.5.1	Microscopie électronique à transmission.....	78

6.5.2	Taux de gonflement.....	82
6.5.3	Diffusions de neutrons.	82
6.5.4	Propriétés mécaniques des films composites.	94
6.6	Interactions polymères – agrégats poreux en milieu liquide.....	99
6.6.1	Avec le PVA.	100
6.6.2	Avec le PEO.....	101
6.6.3	Avec le HPMC.	103
6.6.4	Bilan des adsorptions sur les agrégats poreux.....	103
6.7	Structures des films composites polymères – agrégats poreux.	106
6.7.1	Microscopie électronique à transmission.	106
6.7.2	Taux de gonflement.....	107
6.7.3	Imprimabilité des films mixtes polymères – agrégats poreux. ..	108
6.8	Application au couchage et imprimabilité des papiers couchés.....	112
6.8.1	Couchage avec liant PVA.	113
6.8.2	Couchage à base de HPMC, PEO et d'un mélange HPMC-PVA.....	117
Chapitre 7 - Interprétations et discussions des résultats.		120
7.1	Etude du système de référence : Polymères – Silices modèles.	120
7.1.1	Déformation du polymère due à l'adsorption.	120
7.1.2	Structure des composites polymères – silices nanométriques....	122
7.1.3	Influence des interactions PVA/Silice sur la structure.....	123
7.1.4	Influence des interactions HPMC/Silice sur la structure.	128
7.1.5	Influence de la structure sur les tests mécaniques.....	129
7.1.6	Corrélation des différents résultats pour le composite PVA/S47.	132
7.2	Etude du système appliqué : Polymères – Agrégats poreux de silices.....	134
7.2.1	Adsorption des polymères sur les agrégats poreux.....	134
7.2.2	L'organisation structurale.	140
7.3	Application au couchage et à l'imprimabilité des papiers.	142
7.3.1	Introduction.....	142
7.3.2	Influence du couchage sur la qualité d'impression.....	142
7.3.3	Influence de la porosité et de la structure des agrégats sur la qualité d'impression des papiers couchés.	143

Chapitre 8 - Conclusion.	147
--------------------------------------	------------

Bibliographie.....	151
---------------------------	------------

LISTE DES FIGURES

Figure 1-1 : Influence de la forme des particules sur l'entassement permettant l'absorption de liquide.	3
Figure 2-1 : Représentation schématique des solutions de polymères selon leur concentration [22].	17
Figure 2-2: Représentation de l'adsorption d'un polymère sur une surface [24]	18
Figure 3-1 : Représentation simplifiée des effets de l'ajout de polymères sur la stabilité des suspensions [39].	25
Figure 3-2 : Représentation schématique de la relation entre les interactions inter - particules et les structures [39].	28
Figure 4-1 : Fixation physique de l'encre par absorption et par évaporation du véhicule de l'encre [140].	39
Figure 5-1 : Schéma reproduisant la formation de film mince pour les études en milieu solide.	45
Figure 5-2 : Schéma de l'échantillon prélevé sur les films et testé mécaniquement.	47
Figure 6-1 : Taille et distribution en taille du rayon de la silice modèle S47 par PCS.	51
Figure 6-2 : Taille et distribution en taille des rayons des agrégats poreux SNP1, SNP2 et AGS4 par diffraction laser.	52
Figure 6-3 : Relation d'Einstein pour les silices modèles S47 à pH 5 et pH 9.....	53
Figure 6-4 : Images MET des agrégats poreux SNP1 (A, 28 kx), SNP2 (B, 89 kx) et AGS4 (C, 28 kx).	54
Figure 6-5 : Porogrammes au mercure des agrégats poreux SNP1, SNP2 et AGS4.....	57
Figure 6-6 : Densité de charge de surface en fonction du pH, d'une silice en présence de différentes concentrations de sel de nitrate de sodium [13].	59
Figure 6-7 : Données expérimentales du nombre de protons échangeables obtenues à partir de données de dosage potentiométrique effectuées sur des silices extra pures en fonction du pH et de la force ionique [13].	60
Figure 6-8 : Motifs élémentaires des différents polymères neutres.....	60
Figure 6-9 : Viscosités capillaires du polyvinyle alcool (PVA) pour différentes masses molaires.	62
Figure 6-10 : Viscosités capillaires de l'oxyde de polyéthylène (PEO) pour différentes masses molaires.	62
Figure 6-11 : Viscosités capillaires de l'hydroxypropylméthylcellulose (HPMC).	63
Figure 6-12 : Compression osmotique du PVA 107 kg/mol par le Dextran.....	66

Figure 6-13 : Isothermes d'adsorption de PVA 107 kg/mol sur la silice nanométrique S47 selon le pH.	68
Figure 6-14 : Isothermes d'adsorption de PVA sur la silice nanométrique S47 à pH 5 selon la masse molaire du PVA.	69
Figure 6-15 : Isothermes d'adsorption de PEO sur la silice nanométrique S47 à pH 9 selon la masse molaire de PEO.	70
Figure 6-16 : Isotherme d'adsorption de HPMC sur la silice nanométrique S47 à pH 9.	71
Figure 6-17 : Représentation schématique de l'adsorption selon les différents polymères.	75
Figure 6-18 : Images MET de films mixtes PVA/S47 selon le pH et la fraction volumique en silice.	79
Figure 6-19 : Images MET de films mixtes HPMC/S47 à pH 9 pour des fractions volumiques de 0.05 (A, 36 kx) et 0.28 (B, 28 kx).	80
Figure 6-20 : Image MET de grossissement 56 kx d'un film mixte PVA/HPMC/S47 pour une fraction volumique de 0.05 en silice à pH 9.	81
Figure 6-21 : Taux de gonflement massique des mélanges PVA-S47 en fonction de la fraction volumique en silice dans le film mince selon le pH.	82
Figure 6-22 : Mesures de SANS réalisées sur des films secs PVA-S47 à pH 9 selon la fraction volumique en silice.	84
Figure 6-23 : Comparaison des résultats expérimentaux de SANS aux résultats théoriques calculées par le modèle de Percus – Yevick pour un film PVA/S47 de fraction volumique en silice de 0.05.	86
Figure 6-24 : Fraction volumique dans les clusters en fonction de la fraction volumique moyenne des silices dans le film.	87
Figure 6-25 : Distances surface - surface à l'intérieur des clusters pour le pic de corrélation maximum de la Figure 6-22.	88
Figure 6-26 : Taille du cluster en fonction de la fraction volumique moyenne des silices dans le film.	89
Figure 6-27 : Mesures de SANS réalisées sur des mélanges PVA-S47 à pH 9 selon la fraction volumique en silice après 9 heures d'attente.	90
Figure 6-28 : Mesures de SANS réalisées sur des mélanges PVA-S47 à pH 9 selon la fraction volumique en silice après 3 jours d'attente.	91
Figure 6-29 : Mesures de SANS réalisées sur des films secs HPMC - S47 à pH 9 selon la fraction volumique en silice.	92
Figure 6-30 : Mesures de SANS réalisées sur des films secs PVA - HPMC - S47 à pH 9 selon la fraction volumique en silice.	93
Figure 6-31 : Elongation relative à la rupture en fonction de la fraction volumique en silice dans le liant selon la nature de la matrice polymérique.	94

Figure 6-32 : Tension à charge maximale relative en fonction de la fraction volumique en silice dans le liant selon la nature de la matrice polymérique.	95
Figure 6-33 : Module d'élasticité relatif et comparaison au modèle de Guth & Gold.	97
Figure 6-34 : Images MEB de films mixtes PVA/S47 de fractions volumiques 0.09 avant élongation (A), après élongation à pH 5 (B) et pH 9(C).	99
Figure 6-35 : Isothermes d'adsorption du PVA 107 kg/mol sur les agrégats poreux à pH 5.	100
Figure 6-36 : Isothermes d'adsorption du PVA 17 kg/mol sur les agrégats poreux à pH 5.	101
Figure 6-37 : Isothermes d'adsorption du PEO 870 kg/mol sur les agrégats poreux à pH 9.	102
Figure 6-38 : Isothermes d'adsorption du PEO 94 kg/mol sur les agrégats poreux à pH 9.	102
Figure 6-39 : Isothermes d'adsorption du HPMC 1275 kg/mol sur les agrégats poreux à pH 9.	103
Figure 6-40 : Images MET de grossissement 71 kx et de fraction volumique en silice de 0.09, de films mixtes PVA/SNP1 à pH 5 (A) et pH 9 (C) et de films mixtes PVA/SNP2 à pH 5 (B) et pH 9 (D).	106
Figure 6-41 : Taux de gonflement massique des mélanges PVA -Agrégats poreux en fonction de la fraction volumique en silice dans le film mince selon le pH.	107
Figure 6-42 : Caractère typographique imprimé sur film PVA seul et profil de gris correspondant.	109
Figure 6-43 : Caractère typographique imprimé sur film PVA-S47 ($\phi_v=0,28$) à pH 5 et profil de gris correspondant.	109
Figure 6-44 : Caractère typographique imprimé sur film PVA-SNP1 ($\phi_v=0,28$) à pH 5 et profil de gris correspondant.	109
Figure 6-45 : Caractère typographique imprimé sur film PVA-SNP2 ($\phi_v=0,28$) à pH 5 et profil de gris correspondant.	110
Figure 6-46 : Caractère typographique imprimé sur film PVA-AGS4 ($\phi_v=0,28$) à pH 5 et profil de gris correspondant.	110
Figure 6-47 : Caractère typographique imprimé sur un papier commercial et profil de gris correspondant.	113
Figure 6-48 : Caractère typographique imprimé sur un papier couché par du PVA seul et profil de gris correspondant.	113
Figure 6-49 : Caractère typographique imprimé sur un papier couché par un mélange PVA/S47 à pH 5 ($\phi_v=0.28$) et profil de gris correspondant.	114

Figure 6-50 : Caractère typographique imprimé sur un papier couché par un mélange PVA/SNP1 à pH 5 ($\phi_v=0.28$) et profil de gris correspondant.....	114
Figure 6-51 : Caractère typographique imprimé sur un papier couché par un mélange PVA/SNP2 à pH 5 ($\phi_v=0.28$) et profil de gris correspondant.	114
Figure 6-52 : Caractère typographique imprimé sur un papier couché par un mélange PVA/AGS4 à pH 5 ($\phi_v=0.28$) et profil de gris correspondant.	115
Figure 6-53 : Caractère typographique imprimé sur un papier couché par un mélange PVA/SNP1 à pH 9 ($\phi_v=0.28$) et profil de gris correspondant.	115
Figure 6-54 : Caractère typographique imprimé sur un papier couché par un mélange PVA/SNP2 à pH 9 ($\phi_v=0.28$) et profil de gris correspondant.	115
Figure 7-1 : Relation entre les rayons de giration des polymères et leur dimension après adsorption à la surface des silices élémentaires..	121
Figure 7-2 : Représentation schématique de la déformation de PVA sur les silices nanométriques selon la taille du polymère en solution (R_G).	122
Figure 7-3 : Représentation de l'énergie résultante calculée en fonction de la distance entre particules à différents pourcentage d'évaporation pour une suspension à pH 9, où la fraction volumique finale en silice serait de 0.25.	126
Figure 7-4 : Représentation de la force ionique calculée et de la longueur de Debye correspondante en fonction du pourcentage d'eau évaporée pour des suspensions à pH 5 et 9, lorsque la fraction volumique finale est de 0.25.....	127
Figure 7-5 : Représentation de l'évolution de la concentration en polymère en fonction du pourcentage d'eau évaporée, pour une fraction volumique finale de 0.25 en silice.....	127
Figure 7-6 : Schéma représentatif de la structure des films mixtes PVA-clusters de S47 selon le pH pour une fraction volumique en silice de 0.25.	133
Figure 7-7 : Loi d'échelle reliant le rayon de giration des polymères aux concentrations de polymères dans les couches adsorbées sur les agrégats poreux comparativement à la concentration sur les sphères élémentaires.....	138
Figure 7-8 : Loi d'échelle reliant le rayon de giration des polymères à la concentration de polymère adsorbé dans les poreux par rapport à la concentration critique du polymère en solution.....	138
Figure 7-9 : Représentation schématique de l'adsorption de PVA 107kg/mol sur une surface convexe et sur une surface concave.	139

- Figure 7-10 : Qualité d'impression des films à base de PVA pour les différents agrégats poreux en fonction du rapport de taille entre le diamètre de pores et l'épaisseur de polymère adsorbée.145
- Figure 7-11 : Qualité d'impression des papiers couchés à base de PVA pour les différents agrégats poreux en fonction du rapport de taille entre le diamètre de pores et l'épaisseur de polymère adsorbée.145

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 6-1 : Rayons hydrodynamiques (R_H) et de sphères dures (R_S) déterminés par granulométrie laser (A), viscosité capillaire (B), ou MET (C).....	53
Tableau 6-2 : Caractéristiques physiques et poreuses des silices et des agrégats de silices.	56
Tableau 6-3 : Tableau récapitulatif des caractéristiques physico-chimiques des différents polymères et des facteurs permettant de les déterminer.....	64
Tableau 6-4 : Résultats obtenus par compression osmotique.....	66
Tableau 6-5 : Valeurs caractéristiques de l'adsorption de polymères neutres à la surface des silices selon leur chimie de surface.	72
Tableau 6-6 : Valeurs caractéristiques de l'adsorption de polymères neutres à la surface des silices nanométriques S47 selon les épaisseurs adsorbées.	77
Tableau 6-7 : Fractions volumiques locales des silices dans les clusters selon la fraction volumique moyenne dans le composite.	93
Tableau 6-8 : Valeurs caractéristiques de l'adsorption de polymères neutres à la surface d'agrégats poreux.....	105
Tableau 6-9 : Valeurs caractéristiques des impressions jet d'encre sur les films mixtes polymères – silices.....	111
Tableau 6-10 : Valeurs caractéristiques des impressions jet d'encre sur des papiers couchés à base d'une solution PVA – silices.	116
Tableau 6-11 : Valeurs caractéristiques des impressions jet d'encre sur des papiers couchés à base de solutions PEO – silices et HPMC - silices.	118

LISTE DES SYMBOLES

- χ : paramètre d'interaction polymère-solvant
 Π : pression osmotique
 M : masse molaire
 R : constante des gaz parfaits (ou rayon de particule)
 T : température
 B : second coefficient du Viriel
 n : fraction molaire (indice 1 pour le solvant et 2 pour le soluté)
 ϕ : fraction volumique
 V : volume (volume molaire si un trait au-dessus du symbole)
 c : concentration molaire
 R_g : rayon de giration du polymère
 R_H : rayon hydrodynamique de la particule
 η : viscosité
 A : constante d'Hamaker
 N_A : nombre d'Avogadro
 ρ : masse volumique
 Ψ : potentiel électrostatique
 e : charge électronique
 z : nombre de valence
 k_B : constante de Boltzman
 σ : densité de charge (ou contrainte)
 ε : constante diélectrique (ou élongation)
 κ^{-1} : longueur de Debye
 γ : tension de surface
 λ : longueur d'onde
 θ : angle de contact dynamique

LISTE DES ÉQUATIONS

$-\text{RO}^- + \text{H}_3^+ \rightleftharpoons -\text{R-OH}$	K	Équation 2-1.....	9
$-\text{ROH} + \text{H}_3^+ \rightleftharpoons -\text{R-OH}_2^+$	K_+	Équation 2-2	9
$\text{ROH}_2^+ + \text{A}^- \rightleftharpoons \text{ROH}_2^+ \cdot \text{A}^-$	K_a	Équation 2-3	10
$\text{RO}^- + \text{M}^+ \rightleftharpoons \text{RO}^- \cdot \text{M}^+$	K_c	Équation 2-4.....	10
$\Delta G_m = RT(n_1 \ln \phi_1 + n_2 \ln \phi_2 + n_1 \phi_2 \chi)$	Équation 2-5.....	12
$\chi_{12} = V_M (\delta_1 - \delta_2)^2 / RT$	Équation 2-6	12
$\frac{\Pi}{RTc} = \frac{1}{M} + \frac{1}{2} \frac{B \bar{V}_1}{M^2} c$	Équation 2-7	12
$B = \frac{\frac{1}{2} - \chi}{V_1} \left(\frac{\bar{V}_2}{M} \right)^2$	Équation 2-8	13
$\langle r^2 \rangle = \alpha l^2$	Équation 2-9	13
$\langle R_g^2 \rangle = \frac{\langle r^2 \rangle}{6}$	Équation 2-10	14
$[\eta] = \Phi \frac{(6 \langle R_g^2 \rangle)^{3/2}}{M}$	Équation 2-11	14
$V_U = \frac{4\pi d^3}{3} = 8 \left(\frac{4}{3} \pi R^3 \right) = 8V$	Équation 2-12	16
$\frac{1}{c^*} = \frac{4}{3} \pi R_g^3 \frac{N_a}{M_w}$	Équation 2-13	16
$\frac{V_{(r)}^{vdW}}{kT} = -\frac{A}{6kT} \left[\frac{2R^2}{r^2 - 4R^2} + \frac{2R^2}{r^2} + \ln \left(\frac{r^2 - 4R^2}{r^2} \right) \right]$	Équation 3-1	21
$\Pi_{elec} = 4k_B T \phi \sinh^2 \left(\frac{ze \Psi(R)}{2k_B T} \right)$	Équation 3-2.....	21
$\frac{V_{(r)}^{el}}{kT} = \frac{(Z_{eff})^2 L_B \exp[-\kappa(r - 2R)]}{r (1 + \kappa R)^2}$	Équation 3-3.....	22

$$\frac{1}{\kappa} = \left(\frac{\epsilon_r k_B T}{e_i^2 \sum c_i z_i^2} \right)^{1/2} \dots\dots\dots \text{Équation 3-4} \dots\dots\dots 22$$

$$V_{osm} = \frac{4\pi R}{v_1} (\phi_2)^2 \left(\frac{1}{2} - \chi \right) \left(\delta - \frac{H}{2} \right)^2 \dots\dots\dots \text{Équation 3-5} \dots\dots\dots 23$$

$$V_{osm} = \frac{4\pi R}{v_1} (\phi_2)^2 \left(\frac{1}{2} - \chi \right) \delta^2 \left[\left(\frac{H}{2\delta} \right) - \frac{1}{4} - \ln \left(\frac{H}{\delta} \right) \right] \dots\dots \text{Équation 3-6} \dots\dots\dots 23$$

$$\frac{V_{(r)}^{dep}}{kT} = -\frac{\Pi_p}{kT} \frac{\pi}{4} \left[2R\lambda(r - 2R\lambda)^2 + \frac{1}{3}(r - 2R\lambda)^3 \right] \dots\dots \text{Équation 3-7} \dots\dots\dots 24$$

$$\frac{E}{E_0} = 1 + 2.5\phi + 14.1\phi^2 \dots\dots\dots \text{Équation 3-8} \dots\dots\dots 29$$

$$h_2^2 - h_1^2 = \frac{p_{ext} r + 2\gamma_L \cos \theta}{\rho r^2} t^2 \dots\dots\dots \text{Équation 4-1} \dots\dots\dots 32$$

$$Sp_{SiO_2} = \frac{(ppm_{ini} - ppm_{rest}) 10^{-3} N_A S^0 10^{-18}}{(M_C^* N_{C/CTAB}) [SiO_2]} \dots\dots\dots \text{Équation 5-1} \dots\dots\dots 41$$

$$\eta = A \rho t \dots\dots\dots \text{Équation 5-2} \dots\dots\dots 42$$

$$\frac{\eta}{\eta_0} = \frac{t\rho}{t_0\rho_0} \dots\dots\dots \text{Équation 5-3} \dots\dots\dots 42$$

$$\log \Pi = 1.385 + 2.185 [c]^{0.2436} \quad \text{pour } c < 10\% \quad \dots\dots \text{Équation 5-4} \dots\dots\dots 43$$

$$\log \Pi = 1.872 + 1.657 [c]^{0.3048} \quad \text{pour } c > 10\% \quad \dots\dots \text{Équation 5-5} \dots\dots\dots 43$$

$$\phi_v = 1 + (\phi_p - 1) \left(\frac{\rho_2}{\rho_1} \right) \dots\dots\dots \text{Équation 5-6} \dots\dots\dots 46$$

$$\% \text{ niveau de gris} = \left(1 - \frac{x}{256} \right) * 100 \dots\dots\dots \text{Équation 5-7} \dots\dots\dots 48$$

$$\eta = \eta_0 (1 + 2.5 \phi_{eff}) \dots\dots\dots \text{Équation 6-1} \dots\dots\dots 52$$

$$D = -\frac{4\gamma \cos \theta}{P} \dots\dots\dots \text{Équation 6-2} \dots\dots\dots 55$$

$$d_{eff} = \frac{1}{1/d_{SiO_2} + V_p} \dots\dots\dots \text{Équation 6-3} \dots\dots\dots 56$$



$$-\text{Si}-\text{OH}_2^+ + \text{Cl}^- \rightleftharpoons -\text{Si}-\text{OH}_2^+ \cdots \text{Cl}^- \quad \text{Équation 6-7} \quad 58$$

$$I_p = \frac{M_w}{M_n} \quad \text{Équation 6-8} \quad 61$$

$$[\eta] = k M^a \quad \text{Équation 6-9} \quad 61$$

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \left(\frac{\eta}{\eta_0} - 1 \right) \frac{1}{c} \quad \text{Équation 6-10} \quad 61$$

$$\phi = \phi_1 \left(1 + \frac{\delta}{R_H} \right)^3 \quad \text{Équation 6-11} \quad 75$$

$$\delta = a \left(M/m \right)^{0.53} \quad \text{Équation 6-12} \quad 76$$

$$I(Q) \propto P(Q) \cdot S(Q) \quad \text{Équation 6-13} \quad 83$$

$$P(Q) = \left[\frac{3(\sin QR - QR \sin QR)}{(QR)^3} \right]^2 \quad \text{Équation 6-14} \quad 83$$

$$S(Q) = 1 + 4\pi m \int_0^\infty [g(r) - 1] r^2 \frac{\sin(Qr)}{Qr} dr \quad \text{Équation 6-15} \quad 83$$

$$r = 2R \left(\frac{\phi}{\phi_0} \right)^{-1/3} \quad \text{Équation 6-16} \quad 84$$

$$H = [(3/2)^{1/2} 2\pi/Q] - 2R \quad \text{Équation 6-17} \quad 87$$

$$\frac{S_c}{S_p} = \frac{[I(Q)Q^4]_p \rho_p V_c}{[I(Q)Q^4]_c \rho_c V_p} \quad \text{Équation 6-18} \quad 88$$

$$\frac{d_c}{2R} = \frac{[I(Q)Q^4]_p \rho_c}{[I(Q)Q^4]_c \rho_p} \quad \text{Équation 6-19} \quad 88$$

$$\sigma = \frac{E}{3} \left(\lambda - \frac{1}{\lambda^2} \right) \quad \text{Équation 6-20} \quad 96$$

$$\sum c_i z_i^2 = 2c_{\text{Na}} + 4c_{\text{SO}_4} + \frac{3\phi}{4\pi R^3} Z_{\text{eff}} \quad \text{Équation 7-1} \quad 125$$

$$\equiv \text{Si}-\text{OH} \leftrightarrow \text{Si}-\text{O}^- + \text{H}^+ \quad \text{Équation 7-2} \quad 128$$

$$\equiv \text{Si}-\text{ONa} \leftrightarrow \text{Si}-\text{O}^- + \text{Na}^+ \quad \text{Équation 7-3} \quad 128$$

LISTE DES ABRÉVIATIONS

BET : Brunauer-Emmett-Teller

CTAB : bromure d'alkyltriméthyl ammonium

DLVO: Derjaguin, Landau, Verwey, Overbeek

GCC: Ground Calcium Carbonate

HPMC: Hydroxypropylméthyle cellulose

IQI : Indice de Qualité d'Impression

MEB : Microscopie Électronique à Balayage

MET : Microscopie Électronique à Transmission

PCC: Precipitated Calcium Carbonate

PCS : Photon Correlation Spectroscopy

ppm : parties par millions

PEO : Oxide de polyéthylène

PVA : Polyvinyl alcool

SANS: Small Angle Neutron Scattering

TOC: Total Organic Carbon

CHAPITRE 1 - INTRODUCTION

1.1 Généralités

Avec l'avènement récent des nouvelles technologies et le développement toujours croissant de l'informatique et du numérique, de nouvelles façons de se cultiver et de communiquer sont apparues. Aujourd'hui avec les sociétés de consommation, de plus en plus de foyers disposent d'un ordinateur à la maison et d'une imprimante. Bien que tout devienne disponible sur Internet ou sur cd-rom, comme les encyclopédies, ou encore les articles de journaux, les gens n'en continuent pas moins d'utiliser du papier. Grâce aux appareils photos numériques et à l'informatique, ils ont le loisir par exemple d'imprimer à domicile, leurs photographies ou leurs rapports de travail. De tels travaux nécessitent l'usage de papiers de très hautes qualités, aussi bien en terme de qualité optique que de qualité d'impression. Ces papiers devront alors être brillants, blancs et permettre aux couleurs vives de sécher rapidement afin d'obtenir une qualité optique irréprochable et une bonne résolution des contours et des couleurs des motifs imprimés.

L'utilisation de papiers spéciaux, avec des propriétés spécifiques en accord avec le type d'utilisation souhaitée est alors nécessaire afin de répondre au mieux, aux exigences croissantes des utilisateurs. Le couchage du papier par l'emploi de composés spécifiques, permet, en plus d'uniformiser la surface de la feuille, en la rendant plus lisse et régulière, d'augmenter les propriétés optiques et la qualité de l'impression [1].

Ces papiers, apparus au début du 20^e siècle, et utilisés dans les années vingt pour les publications de luxe et les rapports financiers des compagnies, ont fait l'objet d'une forte demande jusque dans les années 1990, période à partir de laquelle, les marchés sont devenus plus matures et où la demande croissante enregistrée jusque là, à commencer à se stabiliser et à stagner [2].

1.2 Problématique

La qualité du couchage et la faisabilité du procédé sont deux concepts de très haute importance du point de vue économique et compétitif dans l'industrie du couchage [3]. En effet un papier mal couché est sujet à réclamations et donc engendre des pertes au niveau économique et une baisse d'intérêt et de confiance de la part du client. Dans le même temps la qualité du papier couché désirée doit être facile à atteindre et à maintenir pour être capable à chaque fois de produire le même type de couchage avec les mêmes qualités.

Les qualités recherchées actuellement pour un bon couchage et une imprimabilité jet d'encre optimale, sont la régularité de la surface, qui doit être le plus lisse possible, la brillance du support, et une bonne absorption de l'encre, qui se traduit par la brillance de l'impression, la densité et la résolution de l'encre retenue en surface, ou encore la fidélité des couleurs. Toutes ces conditions dépendent en fait de la structure du couchage, c'est-à-dire de l'arrangement entre eux des différents constituants du mélange et plus particulièrement de la nature et des quantités de ces composants majoritaires. Le problème majeur réside dans le fait qu'il n'existe pas à l'heure actuelle de pigment idéal. En effet aucun pigment ne permet à la fois d'être chimiquement stable, de n'avoir que des bonnes propriétés optiques, d'avoir une bonne dispersabilité ou une taille adéquate et monodisperse, tout en ayant une bonne compatibilité avec les autres composants des mélanges de couchage et de s'agencer de telle sorte qu'il forme une structure poreuse permettant une bonne absorption de l'encre. En réalité, il faut faire le choix de certaines propriétés ou combinaisons de propriétés dans l'utilisation de tels ou tels pigments. Chaque pigment possède une qualité prépondérante et aucun ne les possède toutes. Le kaolin, qui est plat, est brillant, mais n'a pas la blancheur ou l'opacité de l'oxyde de titane par exemple. Actuellement les pigments sont utilisés plus pour leurs propriétés optiques que pour leur capacité à absorber l'encre et à fournir une imprimabilité de qualité. En effet l'absorption de l'encre par les papiers couchés se fait grâce à la porosité entre les particules ou les agrégats de pigments composant les sauces de couchage [4]. Cette porosité est créée par l'entassement et l'agencement structurel de ces pigments qui dépend donc fortement de la taille et de la forme de ceux-ci comme le montre la figure 1-1.



Figure 1-1 : Influence de la forme des particules sur l'entassement permettant l'absorption de liquide.

La forme et l'anisotropie des pigments vont influencer leur entassement et donc leur porosité qui sera plus faible lorsque l'anisotropie augmentera [5]. Malheureusement les pigments traditionnels tels que le kaolin ou les carbonates, utilisés pour leurs propriétés optiques, ne possèdent pas des formes ou des distributions en tailles uniformes pour obtenir un bon entassement et donc une structure capable d'absorber au mieux l'encre comme cela est visible sur la Figure 1-1. L'utilisation de ces pigments favorise donc la qualité optique du couchage, mais n'est pas idéale en ce qui concerne la qualité de l'impression qui dépend de leurs habilités à se structurer et à donner des réseaux poreux capables d'absorber au mieux l'encre.

A l'heure actuelle, l'emphasis est mise sur la qualité de l'impression. Puisque la demande en encre des papiers couchés, dépend de la porosité du papier couché, il est nécessaire d'élaborer une sauce de couchage avec des pigments dont la structure poreuse permet d'augmenter l'adsorption du véhicule de l'encre dans les pores [6] et de sécher l'encre plus rapidement [7].

Pour augmenter la porosité totale du couchage, et sa capacité à recevoir la partie aqueuse de l'encre, des silices poreuses de très petites tailles sont utilisées comme agent de rétention d'encre. Les études déjà réalisées dans le domaine montre que ces silices conduisent à un séchage de l'impression très rapide et produisent des couleurs qui possèdent des tons optima [8]. En plus d'augmenter la capacité d'absorption de liquide, ces silices de petites tailles permettent de produire des films de fortes brillances malgré la grande quantité de pigments [9]. Mis à part, un coût de production encore relativement élevé, les formulations poreuses contenant des silices sont fragiles d'emploi et peu favorable du point de vue rhéologique, mais l'utilisation d'un liant très fort tel que le polyvinyle alcool devient nécessaire et utile pour l'emploi de ces pigments de

couchage [10]. A partir de là, il sera important de connaître le comportement de ces pigments avec les liants et les encres.

1.3 Déroulement de l'étude

Au cours de cette étude, de nombreuses espèces de natures différentes seront mises en contacts et formeront des matériaux composites. Les propriétés de ces derniers résultent des propriétés propres des matériaux de base qui les constituent, de leurs distributions géométriques, et de leurs interactions. Ainsi pour accéder à la description d'un matériau composite, il sera nécessaire de spécifier la nature de chacun des constituants et leurs propriétés, la géométrie et la distribution des particules, ainsi que la nature de l'interface matrice – particules.

1.3.1 Étude de silices modèles, du polymère et de leurs interactions

Dans un premier temps, des silices modèles sont employées afin de caractériser et de mieux comprendre, connaissant leur chimie de surface et leurs propriétés physiques, les interactions que ces silices élémentaires établissent entre elles et avec le liant. Connaissant les types d'interaction existant entre ces deux constituants de base des sauces de couchage, ayant lieu en solution aqueuse, différentes méthodes d'analyses seront employées afin d'étudier l'influence de ces interactions sur l'organisation structurale de ces silices entre elle et dans le liant dans un film mixte composite, formé lors du séchage et de la phase d'évaporation du solvant.

Pour parvenir à ces objectifs, l'emphase sera mise avant toute chose, sur l'aspect fondamental du sujet. Les silices étant des particules minérales, ionisables en milieu aqueux, une approche théorique de leur chimie de surface, sera nécessaire pour une meilleure compréhension des phénomènes, susceptibles de se dérouler à leurs interfaces (2.1). De même, afin de bien comprendre et de bien identifier les forces mises en jeu, aussi bien au niveau des interactions entre silices et avec les polymères, une rapide présentation des forces colloïdales sera effectuée (3.1). En effet, il est primordial d'explorer les forces, et par conséquent les variables influençant, l'intensité mais aussi la portée de ces dernières, présentes tout au long de l'étude, et amenées à changer selon les conditions d'expériences. Cela permettra d'expliquer et de discuter, les interactions, et

l'arrangement structural des silices dans la matrice de polymère, observé en pratique par différentes techniques d'analyse.

Un intérêt théorique sera également porté au comportement des polymères en solution, à savoir quelles sont leurs conformations et quels sont les facteurs influençant leur adsorption à la surface des silices par exemple (2.2), mais aussi à leurs comportements lors de leurs passages d'un état dilué à concentré, quand le mélange effectué en solution aqueuse sera séché pour obtenir un film mixte.

Les silices et les liants polymériques seront tout d'abord étudiés et caractérisés séparément. La taille et la distribution en taille des silices modèles seront déterminées par granulométrie laser à corrélation de photons (5.1), afin de bien mettre en évidence leur élémentarité, nécessaire à leur utilisation comme silices de références. Après quoi, ces particules monodisperses et nanométriques, utilisées sous forme de sol, seront ajoutées dans une solution de polymère. Les valeurs caractéristiques de l'adsorption de polymère à la surface des silices, telles que la densité de surface à saturation et l'épaisseur seront respectivement déterminées par isothermes d'adsorption et viscosités capillaires. Dans le même temps, les caractéristiques du polymère en solution, utiles à la compréhension de son comportement en solution, et des interactions vis-à-vis des autres constituants du mélange, seront déterminées. La masse molaire du polymère (M_w) sera définie par viscosité capillaire, et le rayon de giration (R_g), c'est-à-dire la taille de sa pelote statistique sera déduite de ces mesures. L'affinité polymère – solvant (χ) et la concentration critique des chaînes élastiques (c^*) seront finalement calculées par compression osmotique.

Une fois, le liant, les silices et leurs interactions caractérisés, les mélanges à différents taux de silices, seront séchés à température ambiante et pression atmosphérique, dans des moules anti-adhésion, pour former des films mixtes (5.8). L'obtention de ces films est nécessaire à l'étude de l'arrangement structural des silices dans la matrice de polymère, d'une part à cause des techniques employées, et d'autre part du fait qu'il est proche de son utilisation réelle en tant que film couché en surface du support papier.

La structure formée par les particules de silices, mais aussi leur façon de s'organiser et de se disperser dans le polymère sera étudiée par diffusion de neutrons (SANS) (6.5.3) et les résultats obtenus seront corrélés par des images de microscopie électronique à transmission (MET) (5.9, 6.5.1). L'influence de la structure des silices au sein d'une matrice polymérique sur les propriétés mécaniques et sur la capacité de regonflement du polymère sera étudiée par des tests de tension – élongation et des mesures de regonflement, réalisées en fonction de la fraction volumique en silice dans le film.

L'étude réalisée sur ces silices modèles, servira de référence pour appréhender les effets des interactions entre un polymère neutre et des silices colloïdales élémentaires, sur l'organisation structurale de ces dernières, dans une matrice de polymère, devant jouer le rôle de liant.

1.3.2 Étude des systèmes poreux.

Après avoir étudié ce système modèle et défini les interactions types ayant lieu entre les silices et le polymère, l'attention sera portée sur des silices qui une fois agrégées forment des structures poreuses, employées comme agent de rétention d'encre. La finalité de ceci étant d'observer et d'étudier, l'impact de différentes structures poreuses sur les interactions entre des particules minérales et un polymère neutre.

La taille et la distribution en taille de ces agrégats seront déterminées par granulométrie laser, basée sur la diffraction de la lumière. La porosité au mercure définira les volumes poreux des différents agrégats, alors que le diamètre moyen d'accès des pores et leur distribution en taille, seront déduits à partir de la pression d'intrusion du mercure dans la structure par l'emploi du modèle du pore conique de Washburn. Les surfaces spécifiques des systèmes poreux seront déterminées par adsorption BET, mais aussi par adsorption de tensioactif (CTAB).

Comme pour les systèmes modèles, l'affinité du polymère pour les agrégats poreux de silices, selon le pH et la masse molaire de celui-ci, sera mesurée par isothermes d'adsorption (6.4.1). La comparaison des quantités adsorbées pour les agrégats poreux avec celles obtenues pour les silices modèles, dans les mêmes conditions de pH et pour la même masse molaire, mettra en évidence l'influence de la structure poreuse propre de

l'agrégat sur les interactions. Contrairement, aux silices modèles, l'épaisseur adsorbée ne pourra être mesurée dans le cas des agrégats poreux, du fait de, la non – élémentarité de ces derniers, pour lesquels la relation d'Einstein ne sera pas applicable.

L'arrangement structural des différents agrégats poreux sera observé par microscopie électronique à transmission (MET) (6.7.1).

Toutes les expériences réalisées sur les agrégats poreux, comparativement à celles réalisées sur les silices modèles, ont pour but de mettre en évidence l'impact, de la porosité, de par les différentes structures des agrégats, sur les interactions polymères – silices, et l'influence de ces interactions sur l'organisation structurale de ces agrégats à l'intérieur d'une matrice de polymère.

1.3.3 Couchage et imprimabilité

Les interactions entre les agents de rétention d'encre et le liant, ainsi évaluées, il sera nécessaire dans une dernière étape d'étudier l'applicabilité d'un tel mélange. En fait, après avoir vu l'influence des interactions polymères – silices sur l'organisation structurale de celles-ci dans une matrice de polymère, le but sera d'expliquer et de comprendre en quoi cet arrangement structural influence la capacité de rétention des agrégats poreux, utilisés comme agent de rétention d'encre et la qualité d'impression des papiers couchés. L'obtention d'une qualité d'impression optimale nécessite des agrégats poreux en quantité suffisante et répartis de façon homogène en surface du couchage, afin de multiplier le nombre et la répartition des points de rétention d'encre.

Des supports papiers seront couchés par des mélanges polymères – silices et imprimés au moyen d'une imprimante jet d'encre commercial. Les caractères typographiques obtenus, seront acquis et analysés au moyen d'un logiciel, qui exprimera la surface et le niveau de gris des impressions. Le pourcentage de niveau de gris mettra en évidence, la quantité de pigments d'encre retenue en surface, c'est-à-dire en quelque sorte la densité optique de l'impression. Plus le niveau de gris sera fort et plus la rétention en surface sera importante.

La surface, quant à elle, mettra en lumière, la diffusion latérale ou non de l'encre, lors de l'impression, ou encore la résolution de celle-ci. Pour une même quantité d'encre transférée au support, plus la surface sera petite et plus fins seront l'impression et les

contours du caractère. Bien entendu, les résultats obtenus pour la surface et le niveau de gris devront être analysés communément, pour traduire la qualité de l'impression. Un fort niveau de gris et une faible surface, seront les meilleurs résultats envisageables, pour une impression de qualité.

Quoiqu'il en soit, tous les résultats obtenus, feront l'objet d'une discussion approfondie, afin de bien comprendre et d'expliquer les interactions ayant lieu entre un liant et des particules minérales de silices, pouvant être utilisées comme agent de rétention d'encre, en quoi ces interactions influencent l'organisation structurale de ces particules de silice dans la matrice de polymère, et en quoi cet arrangement serait susceptible d'influer sur la qualité d'impression de papiers couchés, formés de ce liant et d'agréats poreux de silices.

CHAPITRE 2 - CARACTERISTIQUES DES COMPOSANTS ET DES SURFACES.

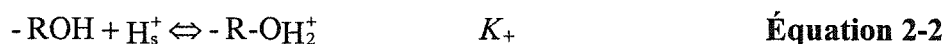
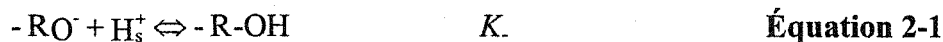
2.1 Les silices et leur chimie de surface.

Dans cette étude, les agents de rétention d'encre employés sont des particules minérales de silices dont les interfaces seront en contact avec des latex, des polymères ou encore des émulsions d'encres. Il est alors primordial de bien connaître l'état des surfaces de chaque composant afin de comprendre au mieux par la suite, les différentes interactions, ayant lieu entre eux.

2.1.1 Origine de la charge de surface.

En solution aqueuse, tous les types de molécules ou particules qui possèdent des groupements de surface réactifs, c'est-à-dire ionisables réagiront selon un même schéma. Ce sera le cas par exemple des oxydes minéraux, des micelles, des latex ou encore des molécules biologiques.

Dans la majorité des cas, on retrouve en surface des groupements qui s'ionisent positivement ou négativement selon le pH de l'électrolyte dans lequel ils se trouvent. Les propriétés acides/bases de Brönsted des sites ionisables peuvent être représentées par les deux réactions suivantes :



K_- et K_+ correspondent respectivement aux premières et deuxièmes constantes de protonation pour les groupements de surface. D'après les deux équations précédentes, on peut remarquer qu'un site à la surface des particules peut se présenter sous trois formes : négatifs, positifs ou neutres, selon leur degré d'ionisation.

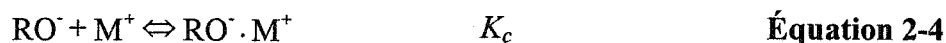
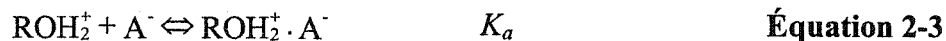


Dans le cas de la silice par exemple, il existe deux types de sites de surface, les siloxanes qui correspondent à un atome d'oxygène lié à deux atomes de silicium : $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$ et les silanols simplement coordonnés $-\text{Si}-\text{OH}$ [11]. On distingue les silanols isolés, les silanols appariés et les silanols géminés. Dans le cas des silices de précipitation, totalement hydrolysées, on peut considérer que la surface est constituée d'un seul type de silanol. De plus au contact d'une solution, seul le groupement silanol simplement coordonné peut échanger un proton ce qui signifie que le groupement siloxane est peu réactif et considéré comme inerte [12]. D'autre part avec le caractère fortement acide des silices, défini par un pH de charge nulle environ égal à 2 et une constante de deuxième protonation (K_+), du groupement silanol simplement coordonné, négatif (équation 2-2), il est possible de considérer, uniquement la présence de sites négatifs et neutres à la surface de la silice ($-\text{SiO}^-$ et $-\text{SiOH}^\circ$) [13].

Toutes ces considérations simplifient grandement la description des propriétés interfaciales pour la silice puisqu'il suffit de déterminer seulement les constantes d'ionisation K (équation 2-1) et de complexion K_C (équation 2-4).

2.1.2 Description de l'interface électrochimique.

La présence de H^+ et OH^- à la surface induit l'ionisation des groupes de surface $\text{R}-\text{OH}$ en solution aqueuse et leur confèrent une certaine réactivité par rapport aux autres espèces ioniques présentes en solution.



On considère ici que l'on se trouve dans le cas d'un électrolyte monovalent MA et les deux équations précédentes décrivent la formation des espèces de surface.

Les particules dispersées ont donc une charge de surface, liée essentiellement à l'ionisation de groupes chimiques situés à la surface. La charge de surface d'une particule affecte la distribution ionique à l'interface particule - liquide. Il y a alors augmentation de la concentration en contre ions à proximité de la surface.

Dans le cas de la silice, où seuls les groupements négatifs et neutres sont présents à la surface (2.1.1), seule l'adsorption de contre - ions positifs à sa surface (équation 2-4) est envisageable.

2.2 Les polymères.

2.2.1 Introduction.

Dans cette étude, les agents de rétention d'encre seront ajoutés à une matrice de polymère, dont le but est de les lier entre eux mais aussi au support papier. La connaissance du comportement du polymère en solution permettra de mieux comprendre par la suite, les interactions intervenant entre cette matrice et les agents de rétention d'encre lorsque ces deux composants seront ajoutés l'un à l'autre en solution aqueuse.

2.2.2 Comportement en solution.

Le traitement le plus détaillé des polymères en solution s'efforce de prédire les propriétés thermodynamiques et l'équilibre des conformations moléculaires. Il est important ici de savoir comment réagiront les polymères mis en solution, à savoir leur comportement vis à vis du solvant et la conformation qu'ils y prendront. Ceci afin de mieux comprendre la transition entre ses divers états de concentration, de la solution diluée à l'état solide en passant par l'état semi - dilué. Le but sera surtout, de bien comprendre les interactions qu'ils seront capables d'établir avec les autres constituants du mélange.

D'ailleurs, c'est en solution que les polymères sont les mieux caractérisés, aussi bien en terme de masse molaire que de dimensions moléculaires statistiques.

2.2.2.1 Thermodynamique des solutions de polymère.

Le problème avec les solutions de polymère est qu'elles dévient fortement de l'idéalité déjà parce que les tailles des composants sont différents et qu'il existe une connectivité du polymère entre ses unités répétitives et ce, même quand le mélange se fait sans échange de chaleur. La théorie développée par Flory et Huggins tient compte de la différence de taille entre les molécules de solvant et de polymère mais aussi des interactions intermoléculaires.

Pour simplifier le problème de taille, il faut « découper » les chaînes de polymères en entités plus petites de mêmes tailles que les molécules de solvant.

Cette théorie emploie un terme qui tient compte de l'effet des interactions intermoléculaires entre le polymère et le solvant.

Grâce à ces considérations, l'énergie libre de mélange pour la théorie de Flory-Huggins s'écrit de la façon suivante [14]:

$$\Delta G_m = RT(n_1 \ln \phi_1 + n_2 \ln \phi_2 + n_1 \phi_2 \chi) \quad \text{Équation 2-5}$$

n_1 et n_2 représentent respectivement les fractions molaires du solvant et du polymère, alors que ϕ_1 et ϕ_2 sont les fractions volumiques du solvant et du polymère.

Cette équation possède un facteur supplémentaire (χ), le paramètre d'interaction polymère - solvant de Flory - Huggins qui exprime les interactions moléculaires entre le polymère et le solvant [15], qui ne se retrouve pas dans le cas de solutions idéales puisqu'il tendra vers 0. Ce paramètre de Flory - Huggins est aussi fréquemment associé aux paramètres de solubilité (δ_i) à travers la relation [16]:

$$\chi_{12} = V_M (\delta_1 - \delta_2)^2 / RT \quad \text{Équation 2-6}$$

Où δ_1 et δ_2 représentent respectivement les paramètres de solubilité du solvant et du polymère et V_M leur volume molaire, pris identique pour le solvant et l'unité monomère.

Le paramètre d'interaction polymère - solvant peut être établi par des mesures osmométriques, où la masse molaire en nombre du polymère et sa concentration (c) sont reliées à la pression osmotique (Π) [17]:

$$\frac{\Pi}{RTc} = \frac{1}{M} + \frac{1}{2} \frac{B \bar{V}_1}{M^2} c \quad \text{Équation 2-7}$$

Le tracé de la courbe $(\Pi/RTc) = f(c)$ permet d'extrapoler en $c = 0$, la masse molaire du polymère (M) et de définir le second coefficient du Viriel B , connaissant la masse molaire du polymère et le volume molaire (V_1) du solvant.

Le second coefficient du Viriel (B) qui caractérise la non - idéalité du système [14], permet de déduire le paramètre d'interaction polymère - solvant (χ).

$$B = \frac{\frac{1}{2} - \chi}{V_1} \left(\frac{V_2}{M} \right)^2$$

Équation 2-8

Ici M représente la masse molaire en nombre du polymère, V_1 le volume molaire du solvant et V_2 celui du polymère.

La valeur du second coefficient du Viriel (B) sera positive, négative ou nulle selon que le paramètre de Flory sera respectivement supérieur, inférieur ou égale à $\frac{1}{2}$, et pourra varier avec la polydispersité du polymère. La condition, où le second coefficient du Viriel (B) est nul, marque la différence entre un bon et un mauvais solvant, c'est-à-dire, l'affinité ou non du polymère vis à vis du solvant.

L'équation de Flory - Huggins (équation 2-5) permet de prendre en compte les propriétés des équilibres thermodynamiques des solutions de polymère, surtout dans le cas de fortes déviations par rapport à l'idéalité, mais ne permet pas en revanche d'expliquer la conformation des polymères en solution. Bien que cette théorie date d'un certain temps et que de nombreuses autres théories aient été développées [14], elle reste complètement applicable.

2.2.2.2 C onformation des polymères neutres en solution

Étudier la conformation du polymère en solution revient à déterminer les dimensions de sa chaîne, c'est-à-dire d'établir un rapport entre les tailles et les formes des molécules individuelles de polymère et leur structure chimique, leur longueur de chaîne et leur environnement moléculaire.

Le polymère est généralement représenté comme une bobine aléatoire et sa conformation tend vers deux configurations extrêmes et opposées, une étirée et l'autre plus sphérique dite en pelote [18].

La longueur de la chaîne est définie par la distance extrémité à extrémité (r). Si le polymère est formé de α segments de longueur l , la longueur entre les deux extrémités, dans le cas de chaînes à articulations libres, est égale à [19]:

$$\langle r^2 \rangle = \alpha l^2$$

Équation 2-9

Toutefois il est impossible de donner une valeur unique à r car la conformation de la chaîne est en mouvement continu à cause de la rotation de ses monomères. Il convient alors de déterminer la probabilité de distribution de sa valeur $\langle r^2 \rangle$. De plus une telle description de la longueur de chaînes ne prend pas en compte les interactions à courte distance, dues aux restrictions telles que les angles de valence, qui a pour conséquence d'augmenter la distance entre les extrémités [20].

Connaissant cette longueur de chaîne, il sera plus intéressant de travailler avec le rayon de giration du polymère (R_g). La probabilité de distribution de cette grandeur correspond à la distance d'une chaîne du segment au centre de masse de la molécule et caractérise la conformation de la chaîne. C'est pourquoi les propriétés des solutions de polymères dilués qui dépendent des dimensions de chaînes sont exprimées par le rayon de giration plutôt que par la longueur de chaîne [14]. Plus $\langle R_g^2 \rangle$ est grand, et plus la chaîne prendra une configuration étirée.

$$\langle R_g^2 \rangle = \frac{\langle r^2 \rangle}{6} \quad \text{Équation 2-10}$$

Expérimentalement, le rayon de giration d'un polymère est déterminé par des mesures de viscosité capillaire [21].

$$[\eta] = \Phi \frac{(6\langle R_g^2 \rangle)^{3/2}}{M} \quad \text{Équation 2-11}$$

M représente la masse molaire du polymère et Φ peut être considérée comme une constante universelle sans dimension égale à $2,0 \cdot 10^{23}$ dans le cas de pelotes statistiques non perturbées.

Les interactions polymère - solvant influencent également la distance entre les deux extrémités de la chaîne. L'énergie libre de mélange pour un polymère doit être négative pour avoir la formation de la solution de polymère et dépend du paramètre d'interaction polymère - solvant (χ) selon l'équation 2-5. Trois domaines distincts d'interaction sont alors considérés :

- Polymère dans un bon solvant : $\chi < \frac{1}{2}$. La baisse de l'énergie libre de mélange coïncide avec l'augmentation du nombre de contacts polymère - solvant. Le polymère adopte alors une conformation plus étirée lui permettant d'augmenter ces contacts avec le solvant. La distance entre les deux extrémités de la chaîne augmente.
- Polymère dans un mauvais solvant : $\chi > \frac{1}{2}$. La baisse de l'énergie libre de mélange correspond à une diminution du nombre de contacts entre le polymère et le solvant. Le polymère ayant peu d'affinité pour le solvant, il prend une conformation plus compacte et évite au maximum les interactions avec le solvant. La distance entre les extrémités diminue.
- Polymère dans conditions de solvant Θ : $\chi = \frac{1}{2}$. Les interactions monomères - monomères et monomères - solvant sont équivalentes. On se rapproche de l'idéalité. La qualité du solvant ne joue pas de rôle prépondérant dans la conformation du polymère.

La conformation de la chaîne du polymère dépend donc des interactions à courte distance qui se réfèrent aux restrictions à la libre rotation des liaisons chimiques et à leurs angles de valence, mais aussi des interactions à longues distance, qui se rapportent au volume exclu qui a pour origine la tendance des unités répétitives à s'exclure mutuellement du volume qu'elles occupent dans un bon solvant [16].

2.2.3 Etats des polymères.

Il sera important ici de bien différencier tous les états par lesquels vont passer les polymères. En effet dans un premier temps, le polymère jouant le rôle de liant sera ajouté en solution pour y réagir avec les agents de rétention d'encre et y créer un composite. Puis ce mélange sera séché afin d'étudier l'organisation structurale des silices dans la matrice de polymère et de réaliser des essais d'imprimabilité sur le film mixte polymère - silice ainsi obtenu et dans lequel le solvant aura été évaporé.

Les chaînes de polymère en solution diluée dans un bon solvant gonflent puisque le polymère augmente le nombre de ses contacts avec le solvant (2.2.2). En solution

diluée, les chaînes sont isolées et ne sont en contact qu'avec des molécules de solvant. En présence d'un bon solvant, deux chaînes compactes s'excluent mutuellement du volume qu'elles occupent [22], et ce rejet de toute autre chaîne d'un certain volume dit « exclu », a pour origine des interactions à longue distance d'ordre stérique. On considère dans ce cas les chaînes comme idéales où seules les interactions répulsives dues aux volumes exclus de deux monomères voisins ont lieu.

Considérant, que deux sphères de volume V et de rayon R (rayon de la sphère équivalente), ne peuvent pas s'approcher en deçà d'une distance (d) égale à deux fois le rayon ($d=2R$), un certain volume d'une sphère est exclu à l'autre. Le volume exclu (V_U) par une macromolécule sphérique compacte s'écrit [16]:

$$V_U = \frac{4\pi d^3}{3} = 8\left(\frac{4}{3}\pi R^3\right) = 8V \quad \text{Équation 2-12}$$

Le volume exclu (V_U) est égal à huit fois le volume (V) contenant la macromolécule considérée. Il faut également noter que l'on parle de volume exclu dans le cas d'une simple chaîne, où chaque segment occupe un espace, qui ne peut être occupé par un autre segment de la macromolécule.

Pour passer d'un état dilué à un état plus concentré, il faut connaître l'affinité du polymère pour le solvant afin de simplifier les lois qui régissent ce phénomène. En effet, si le solvant est bon, le paramètre de Flory est inférieur à 0.5, ce qui permet de ne plus tenir compte de ce paramètre dans les expressions de pression osmotique [22].

Entre l'état dilué et l'état concentré, il existe un état semi dilué où les chaînes sont fortement entassées les unes contre les autres et qui marque le seuil à partir duquel les chaînes commencent de se chevaucher mutuellement. La concentration (c^*) marquant le passage au milieu semi dilué est appelée la concentration critique de recouvrement. On se situe à cette concentration (c^*) lorsque la concentration de la solution est approximativement égale à la concentration moyenne en segments à l'intérieur d'une pelote macromoléculaire.

$$\frac{1}{c^*} = \frac{4}{3}\pi R_g^3 \frac{N_a}{M_w} \quad \text{Équation 2-13}$$

Les solutions macromoléculaires sont d'ailleurs classées en trois catégories selon leur concentration :

$c < c^*$: solution diluée (a),

$c \geq c^*$: solution semi diluée (b),

$c \gg c^*$: solution concentrée (c).

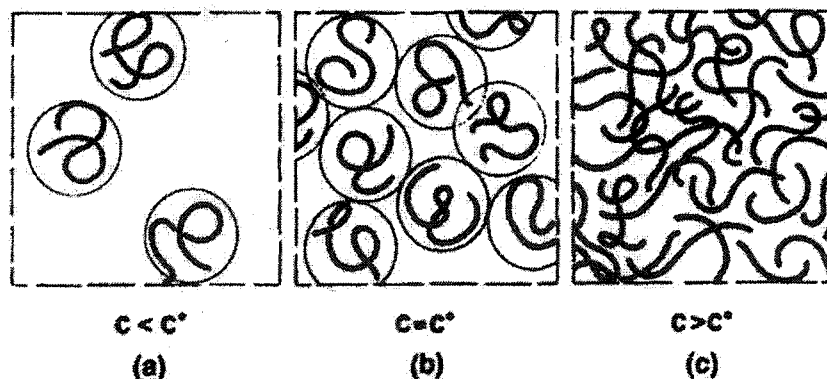


Figure 2-1 : Représentation schématique des solutions de polymères selon leur concentration [22].

A mesure que la concentration augmente, les chaînes se recouvrent et établissent des interactions. Ce chevauchement est très endothermique et chaque contact entre chaînes nécessite une énergie de l'ordre de kT [22].

2.2.4 Adsorption de polymère à l'interface.

La connaissance des phénomènes d'adsorption de polymère à l'interface est primordiale dans cette étude puisque le polymère en solution va s'adsorber sur les particules de silices permettant ainsi à ces agents de rétention d'encre d'être liés ensemble par le polymère.

D'un point de vue thermodynamique, l'adsorption de polymère à l'interface nécessite une diminution de l'énergie libre du système. Cette énergie dépend de plusieurs paramètres, tels que les interactions polymère - solvant caractérisées par la compétition entre leurs molécules pour se situer à l'interface, et la flexibilité de la chaîne ou son degré de liberté. En effet lors de l'adsorption, la baisse d'énergie libre s'accompagne

d'une diminution de l'entropie de conformation du polymère [23], puisque le degré de liberté de la chaîne à la surface est plus faible qu'en solution [24]. Mais pour que l'adsorption soit thermodynamiquement favorable, cette baisse d'entropie doit être accompagnée d'une diminution d'enthalpie, par la formation de liens hydrogène, de liaisons van der Waals, ou par l'augmentation de l'entropie du solvant par exemple. D'ailleurs, il y aura « chimisorption », lorsque l'adsorption se fera par la formation de liaisons chimiques, et il y aura « physisorption » pour des interactions physiques [25].

Le polymère s'adsorbe sur la surface selon des points aléatoires de sa chaîne et les différentes formes de ces segments sont représentées sur la figure 2-2 [26].

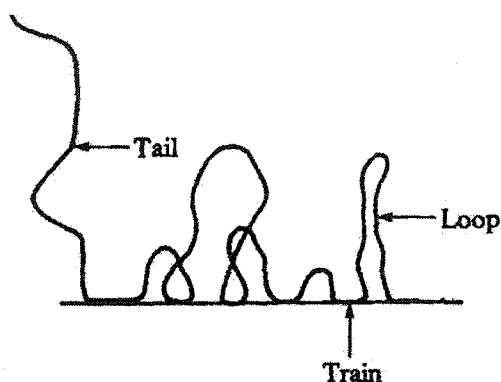


Figure 2-2: Représentation de l'adsorption d'un polymère sur une surface [24]

La chaîne adsorbée consiste donc en un ensemble de segments directement en contact avec la surface (« trains »), des segments formant des boucles (« loops »), et qui sont en contact avec la surface à leurs extrémités, et pour finir des segments en contacts avec la surface et qui finissent en solution (« tails »). La taille et la quantité de ces segments dépendent des énergies libres d'adsorption. Dans le cas d'un polymère isolé, on considère qu'il y a une large distribution en taille de « train » et de « loop » puisqu'il n'y a pas d'autres polymères à proximité pour restreindre l'extension de ces segments déjà adsorbés en surface. Les faibles énergies d'adsorption favorisent les larges boucles et de petites longueurs de segments adsorbés alors que des fortes énergies engendrent l'inverse. De plus une plus grande flexibilité du polymère avantage la formation de boucles et de segments plus petits [27]. D'ailleurs plus les longueurs respectives de ces

derniers augmentent et plus les quantités et les épaisseurs adsorbées seront importantes [28] [29].

L'adsorption d'un polymère neutre par des silices, donne lieu à la formation d'une liaison hydrogène entre des groupements OH du polymère et les groupements silanols [30], mais aussi à une interaction dipolaire avec les groupements siloxane [31]. Le pH contrôle le degré d'ionisation des groupements silanols et détermine la densité des groupements ionisés en surface, il influence directement l'adsorption de polymère neutre sur des silices [32]. Celle-ci est en outre, influencée par différents paramètres tels que la température [33], la masse molaire du polymère [34], ou encore la présence d'autres espèces en solution, entrant en compétition ou non avec le polymère [35] [36]. Toutes les études passées étaient réalisées dans des conditions idéales où les surfaces étaient lisses, mais dernièrement il a été démontré qu'une surface moins lisse et plus rugueuse favorisait l'adsorption de polymère [37].

Un autre aspect de l'adsorption de polymère réside dans les interactions polymère - solvant. Lors de l'adsorption sur une surface, les segments de polymère seront en compétition avec les molécules d'eau. Les interactions entre le polymère et le solvant avec l'adsorbant sont quantifiées en terme d'énergie d'adsorption différentielle des segments de polymère sur les molécules de solvant. En solution diluée, l'adsorption de segments d'un polymère réduit le nombre de contacts entre ce polymère et le solvant et augmente le nombre des contacts solvant - solvant. De ce fait la valeur du paramètre de Flory - Huggins (χ) pour ce polymère décroît, ce qui fait que les contacts polymère - solvant sont énergétiquement plus favorables que les contacts polymère - polymère et les contacts solvant - solvant, d'où une diminution dans une certaine mesure de l'adsorption de ce polymère. Un mauvais solvant tendra donc à augmenter l'adsorption puisqu'il favorisera les interactions entre le polymère et la surface par la formation de liaisons hydrogène et de van der Waals. D'ailleurs l'augmentation de la force ionique aura pour conséquence d'augmenter la valeur du paramètre d'interaction polymère - solvant (χ) et ainsi diminuer la qualité du solvant et augmenter l'adsorption [25] [28].

La mesure employée pour quantifier l'adsorption de polymère sur une surface est le tracé d'isotherme d'adsorption, qui permet de déterminer l'affinité du polymère pour l'adsorbant, ainsi que la quantité maximale de polymère adsorbée par unité de surface.

CHAPITRE 3 - CARACTERISTIQUES DES INTERACTIONS ET DES SYSTEMES.

3.1 Forces agissant sur les particules en solution ou forces colloïdales.

Dans cette étude, de nombreuses interactions sont mises en jeu. Dans un premier temps, les particules élémentaires sont ajoutées à une solution de polymère. Celles-ci vont réagir aussi bien entre elles qu'avec les segments de la macromolécule. La connaissance des interactions interparticulaires, ainsi que celles ayant lieu avec le polymère permettra d'expliquer la stabilité des systèmes en solution [38], mais aussi l'arrangement structural de ces particules élémentaires dans une matrice polymérique une fois l'évaporation du solvant achevée et la formation d'un film composite sec. Dans un deuxième temps, les silices nanométriques vont être agrégées pour former des agrégats poreux, jouant le rôle d'agents de rétention d'encre. La connaissance des interactions entre ces particules permettra également de gérer l'agrégation et de former des structures poreuses bien définies.

Il est donc nécessaire de connaître et de définir toutes les forces agissant sur ces particules afin d'être capables d'expliquer au mieux toutes les interactions ayant lieu dans le mélange.

3.1.1 Interactions de van der Waals.

Les forces de van der Waals trouvent leur origine dans les interactions dues aux polarités permanentes ou induites, créées dans les molécules par le champ électrique des molécules voisines ou aux dipôles instantanés causés par les positions des électrons autour des nucléis [39].

L'énergie de l'attraction de Van der Waals entre deux corps macroscopiques est égale à la somme des énergies de paires des attractions intermoléculaires entre ces deux corps. Ces forces généralement attractives dépendent de la forme, de la structure des molécules et de leur environnement. Ainsi pour deux sphères de même rayon (R) et séparées d'une distance (r) centre à centre, l'énergie totale par unité de surface, pour de faibles distances

de séparation, et en ne tenant pas compte de l'effet de retardation des forces de dispersion, sera égale à [40] [41]:

$$\frac{V_{(r)}^{vdW}}{kT} = -\frac{A}{6kT} \left[\frac{2R^2}{r^2 - 4R^2} + \frac{2R^2}{r^2} + \ln \left(\frac{r^2 - 4R^2}{r^2} \right) \right] \quad \text{Équation 3-1}$$

A est la constante d'Hamaker, qui permet de tenir compte de la géométrie des molécules dans la détermination des forces de van der Waals [39].

3.1.2 Interactions électrostatiques longues portées.

Ces interactions sont dues à la variation de densité ionique à l'interface. Une surface chargée engendre l'attraction de contre-ions au voisinage de l'interface et la formation d'une double couche diffuse formée d'ions non condensée ainsi que d'une couche d'ions condensés [42]. Lorsque deux particules identiques se rapprochent, leurs couches diffuses, formées de contre-ions non condensés de mêmes charges, s'interpénètrent. La concentration de ces contre-ions entre les deux surfaces est plus importante que leur concentration en solution, ce qui crée des répulsions électrostatiques entre ces contre-ions, et une augmentation de la pression osmotique entre ces deux particules [43]. Cette pression, pour deux surfaces planes, est exprimée dans l'équation 3-2 à partir de l'équation de Poisson - Boltzman non linéarisée [41].

$$\Pi_{elec} = 4k_B T \varphi \sinh^2 \left(\frac{ze \Psi(R)}{2k_B T} \right) \quad \text{Équation 3-2}$$

$\Psi(R)$ le potentiel dans la cellule de Wigner - Seitz de rayon R .

La pression osmotique due à l'interpénétration de deux couches diffuses est une pression positive qui est responsable de la répulsion électrostatique entre des particules identiques entourées par des contre-ions de même charge.

Dans le même ordre d'idée, l'interaction électrostatique à longue portée entre deux particules identiques dans un électrolyte 1 : 1, s'exprime de la façon suivante [44]:

$$\frac{V_{(r)}^{el}}{kT} = \frac{(Z_{eff})^2 L_B}{r} \frac{\exp[-\kappa(r-2R)]}{(1+\kappa R)^2} \quad \text{Équation 3-3}$$

L'équation 3-3 est valide uniquement pour des couches ioniques, qui se recouvrent peu, c'est-à-dire dans le cas précis où : $\kappa(r-2R) \gg 1$. Z_{eff} est la charge effective, définie par la théorie de renormalisation de la charge [45] [46] [47] [48] [49], r la distance centre à centre, R le rayon de la particule, L_B la longueur de Bjerrum, égale à 0.7 nm dans l'eau à 25°C , et κ^{-1} la longueur de Debye, qui dans l'eau à 25°C est égale à $0.345/\sqrt{I}$.

La charge effective de la silice peut être calculée, selon le modèle théorique de la condensation ionique [44], par $Z_{eff} = 4R/L_B$ [13], et est quasiment constante pour des valeurs de κR comprises entre 0.1 et 3 . La longueur de Debye (κ^{-1}) est exprimée par l'équation 3-4.

$$\frac{1}{\kappa} = \left(\frac{\epsilon_r k_B T}{e_i^2 \sum c_i z_i^2} \right)^{1/2} \quad \text{Équation 3-4}$$

3.1.3 Interactions stériques dues aux polymères adsorbés.

Ces forces sont dues à la présence de polymères adsorbés à l'interface. Elles dépendent de la quantité de polymère adsorbée sur chaque surface, si le polymère est simplement adsorbé à la surface (physisorption), ou si il est greffé irréversiblement sur la surface (chimisorption) [42] [50] [51], et finalement elles dépendent de la masse molaire du polymère [52], de la qualité du solvant, et de la quantité de polymère en solution [53] [54]. Ces forces seront soit attractives, soit répulsives et le polymère ajouté aura un effet stabilisant, ou déstabilisant sur la suspension [55].

Ces forces sont généralement répulsives à courtes distances et résultent de la perte d'entropie de configuration des chaînes et de leur volume exclu. En effet si on approche suffisamment près d'une surface couverte de polymères, une autre surface (couverte ou non), cette dernière va restreindre le degré de liberté des chaînes de polymère pendantes à la surface de la première (trails et loops), et il y aura répulsion due à l'entropie de

configuration défavorable, associée à la compression des chaînes entre les deux surfaces [56] [57].

Le potentiel osmotique de répulsion (V_{osm}) entre deux sphères de rayon (R) recouvertes d'une épaisseur de polymère (δ) lorsque les chaînes s'interpénètrent, c'est-à-dire pour une distance d'approche inférieure à (2δ) s'écrit [58] :

$$V_{osm} = \frac{4\pi R}{v_1} (\phi_2)^2 \left(\frac{1}{2} - \chi \right) \left(\delta - \frac{H}{2} \right)^2 \quad \text{Équation 3-5}$$

Ici v_1 est le volume molaire du solvant, ϕ_2 la fraction volumique effective en segments dans la couche adsorbée et χ le paramètre d'interaction polymère - solvant.

Pour une distance d'approche de l'ordre de δ , une force répulsive additionnelle provenant de la compression élastique des chaînes apparaît. Cet effet modifie le potentiel osmotique de répulsion [59]:

$$V_{osm} = \frac{4\pi R}{v_1} (\phi_2)^2 \left(\frac{1}{2} - \chi \right) \delta^2 \left[\left(\frac{H}{2\delta} \right) - \frac{1}{4} - \ln \left(\frac{H}{\delta} \right) \right] \quad \text{Équation 3-6}$$

Ces équations s'appuient sur une approximation où la densité de segments dans la couche adsorbée (ϕ_2) est considérée comme uniforme.

Les forces seront également répulsives si le nombre de chaînes de polymère par unité de surface est important. En effet plus le recouvrement est important, et plus les répulsions stériques seront importantes entre les couches adsorbées [60], puisqu'il y aura moins d'espace et moins de possibilité à d'autres segments de venir s'adsorber ou se greffer sur des surfaces saturées en polymère. Par contre tout segment ayant une affinité pour une surface, peut potentiellement former une liaison entre deux surfaces, c'est l'attraction par pontage [61]. Une forte attraction par pontage est favorisée si la surface est peu ou partiellement recouverte puisqu'il y a la possibilité de trouver des sites de surface libre [62] [63] [64].

La qualité du solvant affecte les forces d'interaction. Dans un bon solvant, les segments de polymère favorisent les contacts avec le solvant et puisque la compression des couches de polymères par l'approche d'une autre surface expulse le solvant et oblige les interactions segments - segments, il en résulte des interactions répulsives [65]. Au

contraire dans les mauvais solvants, les attractions segments - segments ont lieu et les particules s'attirent.

3.1.4 Interactions dues aux polymères solubles et déplétion.

Les polymères présents en solution jouent également un rôle dans les interactions entre deux surfaces. Ces forces de déplétion apparaissent soit dans le cas de polymères en solutions qui ne s'adsorbent pas sur les surfaces considérées, soit dans le cas de polymères qui peuvent s'adsorber mais où les conditions font qu'ils en sont repoussés, lorsqu'ils sont en excès et ont saturé la surface [39]. C'est le cas par exemple sur la figure 3-1, où la concentration du polymère en solution influence les interactions entre les différentes particules.

Si on considère deux particules, de rayon de sphères dures (R), séparées par une distance c entre à c entre (r), les molécules de polymères dispersées en solution et qui n'interagissent pas avec les surfaces créent une pression osmotique de part et d'autre de ces particules entre lesquelles, il n'y a pas d'interactions. Par contre si la distance entre les deux particules est inférieure aux rayons de sphères dures des particules et du polymère (R_p), ceux-ci seront exclus d'entre les deux surfaces, et la pression osmotique (Π_p) qui s'exerçait tout autour des particules ne s'exercera plus entre les surfaces, qui seront soumises à des forces attractives (V_{dep}), c'est la floculation par déplétion, qui correspond au second puit de potentiel [66].

La force de déplétion en milieu semi dilué selon le modèle d'Asukara-Oosawa, développée pour des sphères dures, selon les conditions ($2R \leq r \leq 2(R+R_p)$, $R \gg R_p$), s'écrit [67]:

$$\frac{V_{(r)}^{dep}}{kT} = -\frac{\Pi_p}{kT} \frac{\pi}{4} \left[2R\lambda(r-2R\lambda)^2 + \frac{1}{3}(r-2R\lambda)^3 \right] \quad \text{Équation 3-7}$$

Avec λ est égale à $1+R_p/R$.

Plus la concentration du polymère sera forte, plus la pression osmotique résultante sera importante [66]. Cette augmentation du volume libre entre deux particules induit une perte d'énergie libre, due à gain d'entropie du polymère, qui dans certains cas, est compensé par une perte d'entropie, due à la formation de clusters [68].

Toutefois, si la concentration en polymère libre est très élevée, il y aura apparition d'un effet de corrélation de structure, qui engendrera un profil oscillatoire de densité de polymère proche de la surface, modifiant fortement le potentiel de déplétion présent [69]. La déplétion n'est plus entièrement attractive, elle possède maintenant un caractère répulsif. Ce dernier effet est fortement augmenté lorsque le rapport de taille entre les particules et le polymère devient important [69], il y a alors stabilisation par déplétion [39] [65].

Les forces de déplétion sont donc fonction de la concentration du polymère libre en solution [70], mais aussi de sa conformation [66] [67], de sa masse molaire [71] [72] [73] et du rapport de taille entre la particule (R) et le polymère (R_g) [74] [75]. La structure des floccs formés par déplétion dépend également de la masse molaire du polymère [71] [76], et de sa concentration [66] [76] [77]. Ces deux paramètres influent sur la profondeur du second puit de potentiel et sur la capacité des particules d'en sortir. Ceci joue sur la fréquence et le nombre de collisions des particules sur les floccs déjà formé, avant de s'y coller, et de former un flocc plus ou moins dense [66] [76] [77].

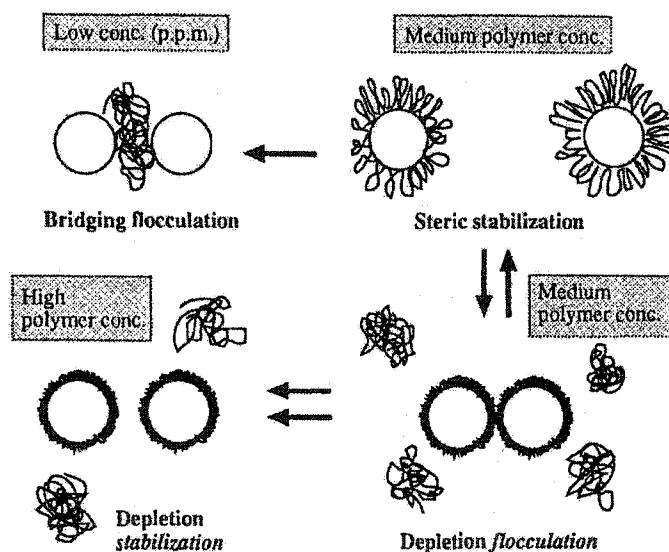


Figure 3-1 : Représentation simplifiée des effets de l'ajout de polymères sur la stabilité des suspensions [39].

Ces forces sont relativement faibles par rapport aux autres forces mais deviennent significatives lorsque la concentration en polymères en solution augmente, ce qui sera le cas dans cette étude, lors du séchage de film de polymère.

3.2 Stabilité et structure.

La stabilité du système est très importante dans cette étude puisque les agents de rétention d'encre devront être dispersés au mieux et avoir une bonne répartition à l'intérieur de la matrice de polymère. Le système doit être stable et bien structuré pour obtenir une bonne absorption de l'encre et une imprimabilité de qualité. En effet si le système est instable, il est agrégé, et il y aura des endroits riches en agents de rétention et d'autres pauvres en point de fixation d'encre, ce qui produira une impression de mauvaise qualité et non uniforme.

L'évaluation de la stabilité d'une suspension passe par la comparaison de l'ampleur des forces de répulsion par rapport aux forces d'attraction. Maintenir un état dispersé nécessite une répulsion entre les particules. Ces répulsions peuvent être dues à des interactions électrostatiques, des forces structurales et à des barrières stériques dues à l'adsorption de polymère [24].

Il existe trois types de systèmes décrivant la stabilité d'une suspension. Le premier est dit instable, l'attraction domine et les répulsions sont relativement faibles devant l'attraction quelque soit la distance de séparation entre les particules. L'état dispersé est instable par rapport à l'état agrégé et les particules seront dans un état de plus faible énergie lorsqu'elles seront agrégées [39]. Dans le deuxième cas, le système sera stable, les particules dispersées seront dans un état de plus faible énergie que dans l'état agrégé. Dans le cas intermédiaire, les attractions et les répulsions auront chacune leur zone de prédominance. Il y aura un minimum de potentiel peu profond à larges séparations et un minimum de potentiel profond (puit de potentiel) à faibles séparations. Ces minima sont respectivement connus comme les minima secondaires et primaires. Ceci est un système métastable, qui possède un degré de stabilité cinétique malgré l'instabilité thermodynamique. Les particules de ce système paraîtront stables durant un certain

temps, s'il existe d'autres forces qui réduisent la probabilité pour ces particules de s'approcher très près les unes des autres. Ces suspensions, instables du point de vue thermodynamique, seront protégées de la coagulation par une barrière d'énergie de type cinétique [78].

3.2.1 Structure des suspensions.

La stabilité des colloïdes et donc la structure des suspensions dépendent du poids de chaque contribution, attractive et répulsive par rapport aux interactions globales entre les particules. En fait la stabilité, ou plus généralement la structure des suspensions dépend de considérations thermodynamique et cinétique. Dans certains cas, la thermodynamique détermine la formation et la structure de particules colloïdales comme les tensioactifs et leurs transformations en structures plus complexes quand leurs concentrations augmentent. Par contre pour certaines dispersions de silice, instables du point de vue thermodynamique, c'est l'aspect cinétique et la hauteur de la barrière d'énergie qui déterminera la stabilité des suspensions, [39]. La structure est représentée sur la figure 3-2 selon les forces d'interactions globales et les concentrations des particules, et se caractérise selon trois domaines principaux.

- Lorsque de fortes répulsions dominant, la dispersion est dans un état thermodynamique stable et les particules peuvent s'arranger elles-mêmes en structures cristallines.
- Lorsque de fortes attractions dominant, les suspensions sont instables du point de vue thermodynamique et cinétique. Elles forment des agrégats qui peuvent devenir des gels et ont une structure fractale faible.
- Dans les situations intermédiaires, les phénomènes sont plus complexes, mais les structures peuvent être plus denses, contrairement aux cas extrêmes. Les suspensions seront thermodynamiquement instables mais pourront être stabilisées cinétiquement. En général, des répulsions légères à courtes distances et des attractions légères à longues distances permettent d'obtenir de meilleurs compactages des particules colloïdales.

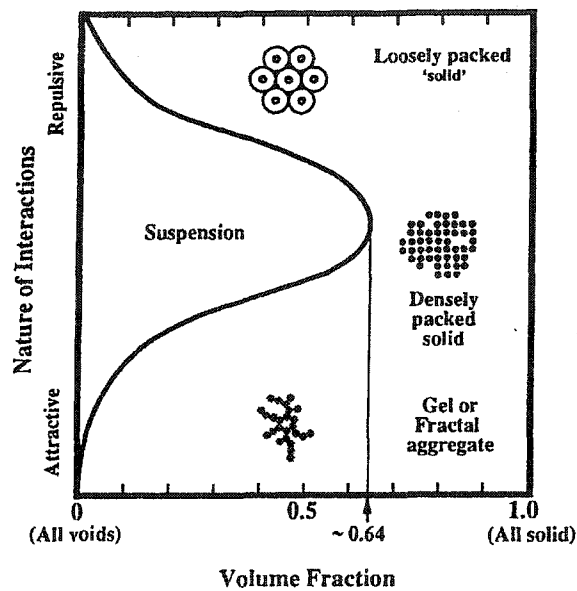


Figure 3-2 : Représentation schématique de la relation entre les interactions inter - particules et les structures [39].

La structure des suspensions est donc fonction des forces d'interactions alors que les équilibres thermodynamiques prédisent ce qui est possible ou non, mais dans le cas de système métastable, c'est la cinétique qui déterminera si les structures prédites par la thermodynamique seront réalisables en pratique.

3.3 Caractérisation des systèmes.

Les systèmes étudiés sont formés de polymères jouant le rôle de liant et de silices, utilisées comme agents de rétention d'encre. L'influence de la structure de ces constituants, formant un matériau composite binaire, sur les propriétés d'impression sera déterminée. La structure est étudiée par diffusion de neutrons et par observations directes d'images de microscopie électronique à transmission. L'influence de cette structure sur le regonflement du polymère et sur sa résistance à la contrainte sera également déterminée. Certaines de ces méthodes sont présentées dans cette partie sous un aspect théorique, de même que la détermination des tailles, des caractéristiques poreuses des silices, et de l'épaisseur de polymère adsorbée à la surface des silices nanométriques.

3.3.1 Propriétés physiques et tests mécaniques des composites.

Le polymère qui joue le rôle de liant pour les agents de rétention d'encre, verra ses propriétés mécaniques modifiées avec l'ajout de particules nanostructurées dans sa matrice. Cet ajout pourra avoir deux conséquences, soit renforcer la matrice, soit au contraire l'affaiblir [79]. L'emploi d'agents renforçants, tels que le noir de carbone ou la silice précipitée dans des élastomères classiques est d'ailleurs bien connu [80] [81].

Le mélange polymère - silice, une fois couché sur le papier, forme un film qui doit être assez solide pour résister aux tensions et aux chocs des procédés d'impression et conserver ainsi toute sa cohésion et éviter le possible « poussilage » de la surface [82] et l'abrasion des presses.

La méthode la plus souvent employée pour déterminer les propriétés mécaniques des polymères est le test de tension - élongation. Ce test est généralement effectué par l'application d'une tension et par l'allongement du spécimen à une vitesse uniforme pour en mesurer la résistance aux contraintes. Le test se continue jusqu'à la rupture de l'échantillon [83] [84].

La capacité de renforcement des composites par des agents renforçants dépend de la fraction volumique de ces agents dans la matrice de polymère. D'ailleurs selon la relation de Guth et Gold, le module d'Young (module élastique) relatif est fonction de la fraction volumique de ces renforts [85] [86] [87].

$$\frac{E}{E_0} = 1 + 2.5\phi + 14.1\phi^2 \quad \text{Équation 3-8}$$

Cette équation ne s'applique toutefois que dans le cas de particules parfaitement dispersées dans la matrice.

D'autre part, les propriétés mécaniques sont largement influencées par la morphologie des particules [88], telles que leur taille et leur microstructure, mais aussi par leur réactivité de surface, qui déterminera les interactions entre les particules et la matrice de polymère [89] [90]. Ces interactions qui résultent de l'adsorption des polymères sur les surfaces des particules, seront soit de nature physique, soit de nature chimique avec des adsorptions préférentielles sur des sites de surfaces précis [91]. Dans le cas des adsorptions physiques, les particules ou agrégats agissent comme des points

de réticulation physique, et où le nombre et la force de ces liens agissent sur les propriétés mécaniques des matrices. Des études ont montré par exemple, que la tension à la rupture augmentait alors que l'élongation à la rupture diminuait si la densité du nombre de point de réticulation augmentait [92]. Cela s'explique par le fait, que les composites peuvent être déformés sous une plus forte tension avant que les molécules de polymères ne se brisent, ou ne se détachent des particules, mais aussi que l'adsorption physique ne restreint pas complètement le mouvement relatif des chaînes de polymère aux surfaces des particules quand une forte tension est appliquée [93]. Toutefois, l'élongation à la rupture diminue car le composite sera plus rigide et plus cassant [90]. Dans le même temps, il a été montré que le renforcement nécessitait une bonne dispersion et des particules de petites tailles [94]. En effet, plus les particules sont petites et plus leur surface spécifique est importante, et plus la quantité de polymère adsorbée à la surface des particules est grande, augmentant ainsi les interactions aux interfaces et le renforcement de la matrice [95]. A lors que des particules mal dispersées, c'est-à-dire sous forme d'agréats engendrent un affaiblissement des propriétés mécaniques du composite [96].

La présence d'interactions entre les surfaces des particules et les polymères sont donc à l'origine du renforcement des propriétés mécaniques si le nombre de points de réticulations augmente [97]. Si il n'y a pas d'interactions entre les particules et le polymère, il n'y aura aucun lien entre eux et des vides se formeront autour des particules car il y aura une faible cohésion entre les particules et le polymère, favorisant alors la propagation de la fracture ou de la cassure et les diminutions des propriétés mécaniques [98]. Cette faible cohésion sera influencée par la forme des particules [99].

De nombreuses études ont démontrées que les interactions entre les polymères et les particules permettaient de renforcer les propriétés mécaniques des matrices de polymère grâce à des adsorptions physiques ou chimiques de polymères sur les particules.

Le renforcement de ces matrices est également dû, dans le cas de particules fortement poreuses, à l'interpénétration des chaînes de polymère dans le réseau poreux des agrégats qui s'emmêlent avec d'autres chaînes de polymère et la structure des particules formant un gel [90] [100] [101].

CHAPITRE 4 - APPLICATION AU COUCHAGE ET IMPRIMABILITE.

4.1 Introduction et généralités.

Les papiers et les cartons sont couchés, afin d'améliorer leurs propriétés de surface, en vue d'accroître leurs qualités optiques et d'imprimabilité, en les rendant par exemple plus lisses et plus réceptifs à la rétention de l'encre à leurs surfaces. Les sauces de couchage, formées généralement de pigments, de liants, d'eau et de divers autres additifs, dont le pourcentage de solide varie de 58 à 68 %, sont appliquées sur la surface du papier [102].

Les propriétés des films couchés influent directement sur la qualité de l'impression et la qualité optique du papier. Des facteurs, tels que la blancheur, l'opacité, la brillance, la rugosité de surface du couchage, ou encore le taux d'absorption de l'encre, sont d'une importance considérable pour définir la qualité d'un couchage.

Outre la qualité du couchage en lui-même, une bonne qualité d'impression s'appuie sur la brillance du film d'encre à la surface du papier couché.

La brillance de l'encre dépend de l'indice de réfraction et de la régularité de la surface imprimée. Dans la mesure où, la plupart des encres ont des indices de réfraction similaires, les différences au niveau de la brillance de l'encre, seront causées en partie par le degré de régularité de la surface [103]. L'homogénéité de la surface dépend de différents paramètres, tels que la quantité d'encre, la vitesse d'impression, la rhéologie de l'encre, la rugosité du substrat et sa porosité.

Dans ce chapitre, l'emphasis sera mise sur la description de l'absorption de liquide par une structure poreuse, afin de bien comprendre quels sont les phénomènes fondamentaux intervenant lors de l'absorption de la phase liquide de l'encre par un papier couché formé d'agents de rétention d'encre poreux. L'intérêt de ce chapitre sera également porté aux facteurs influençant la qualité du couchage et de l'impression.

4.2 Absorption de liquide.

Les milieux poreux peuvent être caractérisés en étudiant la cinétique de pénétration de liquide à l'intérieur des pores. Toutefois les milieux poreux ont généralement une structure complexe et peuvent être modélisés comme un simple capillaire vertical ou un ensemble de tels capillaires. Le problème principal réside dans le fait d'estimer séparément le rayon moyen effectif des pores et l'angle de contact entre ceux-ci et le liquide.

4.2.1 Absorption dans un pore

La pénétration d'un liquide dans un pore s'appuie sur l'équation de Lucas - Washburn [104] [105], qui est développée en considérant un flux laminaire (équation de Poiseuille, [106]) dans un pore cylindrique sous une pression capillaire (équation de Laplace, [107]). En fait quand le liquide rencontre la structure poreuse, le ménisque du liquide à travers les pores devient courbé à cause des forces intermoléculaires entre le liquide et le solide [108].

Toutefois, le principal inconvénient de l'approche traditionnelle de Lucas - Washburn est le manque d'un terme inertiel, dû à la masse du liquide en mouvement, généralement négligé dans le cas de très petits pores [105]. La profondeur de pénétration, en tenant compte du terme inertiel, après intégration de l'équation de Bosanquet est égale à [109] [110] :

$$h_2^2 - h_1^2 = \frac{p_{\text{ext}} r + 2 \gamma_L \cos \theta}{\rho r^2} t^2 \quad \text{Équation 4-1}$$

h_1 est la position initiale et h_2 est la position après le temps t , ρ représente la densité du liquide et P_{ext} est la pression extérieure appliquée à l'entrée du capillaire. Dans cette loi, le fait de tenir compte de la force d'inertie et de la viscosité induit que la profondeur de pénétration est proportionnelle au temps et non plus à sa racine carrée.

D'après la solution de Bosanquet, il existe donc un optimum dépendant du temps pour la vitesse du flux en fonction de la taille des pores, de la densité et de la viscosité du liquide [111]. Dans ces conditions, des pores supérieurs à un diamètre donné, se rempliront très vite, alors que la plupart des autres pores, plus petits, seront contournés

ou resteront passablement vide selon la quantité de fluide disponible absorbée. Cela engendrera alors, à l'intérieur du réseau poreux, un flux préférentiel du liquide et un remplissage progressif des pores très gros puis des plus fins [109]. Pour illustrer ces résultats et caractériser l'absorption de liquide dans une structure poreuse, l'emploi d'un algorithme mathématique, tel que le modèle « Pore Cor » est utilisé [110][112]. Celui-ci simule la structure d'un matériau poreux, formé de pores de différentes tailles et différentes formes, séparés par la même distance, et modélise la pénétration de liquide due aux forces d'inertie, à la viscosité et aux forces capillaires dans cette structure poreuse. Les résultats obtenus par ce modèle prouvent que l'équation de Lucas - Washburn ne peut être considérée seule pour expliquer la pénétration de liquide dans une structure poreuse, puisque les résultats expérimentaux sont différents des théoriques, et que l'équation modifiée de Bosanquet est plus à même d'expliquer ces phénomènes et de s'approcher de la réalité [110].

De plus, d'autres études ont démontré qu'une approche analytique à l'équation classique de Lucas - Washburn s'approchait beaucoup plus de la réalité et de la complexité des structures poreuses, en considérant que l'angle de contact, entre le ménisque du liquide et la surface interne du pore, est en fait un angle de contact dynamique lorsque le front du liquide est en mouvement [105] [113] [114]. D'ailleurs il a été démontré que cette dépendance en temps de l'angle de contact est due à la dissipation frictionnelle au niveau du front de mouillage [115] [116].

Toutefois d'autres travaux ont montrés que l'expansion du liquide dans un capillaire suivait tout de même les résultats de l'équation de Lucas - Washburn, pour des temps très faibles, avant de considérer l'apparition d'un angle de contact dynamique pour des temps plus importants, et par conséquent de considérer la déviation de l'équation de Lucas - Washburn [117].

L'absorption de liquide dans une structure poreuse s'appuie donc sur des théories traditionnelles connues, telles que l'équation de Lucas - Washburn, auxquelles il convient de faire des ajustements, telles que les forces d'inertie ou la considération d'un angle de contact dynamique, afin de tenir compte au mieux de la réalité et de la complexité de l'absorption d'encre par exemple, dans un système poreux.

4.3 Qualité optique et imprimabilité.

La qualité optique des papiers couchés dépend avant tout des propriétés physiques des pigments employés dans les saucés de couchage. En effet, de par leurs propriétés physiques, ceux-ci influent directement sur la brillance, la blancheur et l'opacité des papiers couchés. Ces caractéristiques physiques jouent un rôle prépondérant sur la qualité optique du couchage mais beaucoup moins sur la qualité d'impression, but de cette étude.

La qualité de l'impression dépend avant tout de la brillance de l'encre, relativement à celle du couchage, qui sera également pris en compte dans l'étude de l'imprimabilité et de la qualité de l'impression des papiers couchés.

4.3.1 Qualité du couchage.

La brillance du couchage dépend des propriétés physiques des pigments à savoir si ceux-ci favorisent la brillance, qui augmente avec l'indice de réfraction et la diminution de leurs tailles [118]. La quantité de liant présent dans les saucés de couchages jouera également un rôle prépondérant. En effet plus la quantité de liant sera importante et moins la surface sera rugueuse, et plus elle sera brillante car la lumière sera mieux réfléchiée sur une surface plus homogène [119], où la goutte d'encre s'étalera plus facilement [120]. Si la surface n'est pas complètement plane et qu'il y a localement des orientations différentes de la surface selon l'horizontalité moyenne de celle-ci, la lumière sera réfléchiée selon des angles différents de l'angle de réflexion moyen d'une surface plane. Par contre, plus la quantité de liant sera importante et moins l'encre aura la possibilité d'être absorbée rapidement dans les pores et plus elle diffusera latéralement à la surface, diminuant ainsi la résolution de l'impression.

L'élément prépondérant, dans cette étude, au niveau de l'impression jet d'encre réside dans le fait d'utiliser des matériaux poreux nanostructurés comme agents de rétention d'encre. Au niveau de l'impression, la porosité du couchage à travers ces pigments, est le facteur essentiel en terme de séchage de l'encre et par conséquent, cette porosité influence directement la qualité optique d'impression (4.3.2). La porosité qui est bénéfique pour l'imprimabilité, est néfaste au niveau de qualité optique du couchage, puisqu'elle conduit potentiellement à l'augmentation de l'opacité du film couché [121].

4.3.2 Qualité de l'impression.

La qualité optique de l'impression est déterminée par la brillance de l'encre [122], la définition et la résolution du point et dépend à la fois des propriétés du couchage, des caractéristiques de l'encre et de la façon dont celle-ci est appliquée sur le support. A noter que les qualités d'impression, en terme de brillance et de rugosité dépendent fortement des propriétés même du papier [123].

La brillance et la qualité de l'impression dépendent donc de la structure poreuse du couchage, qui influence la vitesse de séchage de l'encre, la séparation de ses composants et l'aplanissement de la couche de pigments d'encre à la surface du couchage. En fait le transfert d'encre aux papiers couchés et par conséquent la qualité de l'impression, en terme de brillance, sont avant tout déterminés par l'étalement et l'aplanissement de l'encre libre encore non immobilisée. Celle-ci dépend de la consolidation de la fine couche d'encre en contact avec le couchage [131], qui se forme au fur et à mesure que la phase liquide de l'encre s'infiltre dans le couchage. La brillance du film d'encre, engendrée par l'horizontalité de ce dernier, dépend donc de la vitesse de pénétration de la phase liquide dans le substrat et de l'étalement de l'encre non consolidée. Si la pénétration du véhicule dans le substrat est lente, le film, qui aura le temps de s'aplanir sera brillant. Par contre, si la vitesse de pénétration est rapide et qu'aucun cake ne se forme, l'encre ne s'aplanira pas. Cela peut s'expliquer par le fait qu'une absorption trop rapide du véhicule de l'encre induit une augmentation rapide de la viscosité du film d'encre qui va figer et empêcher son aplanissement [119]. Dans le même temps, une absorption trop rapide engendrera la formation d'un cake qui stoppera le nivellement du film d'encre [124]. La formation de ce cake, qui ralentira la pénétration de la phase liquide dans le couchage provient de l'obstruction des plus petits pores, soit par les pigments, soit par le véhicule ou le solvant de l'encre. Toutefois, la diminution de la brillance du film d'encre, due à la formation de ce cake s'explique aussi par l'augmentation de la concentration de pigments à la surface, créant un film d'encre plus rugueux et donc, plus terne [125] [126].

La brillance de l'impression dépend donc des caractéristiques du couchage, qui influencent la vitesse d'absorption de la phase liquide de l'encre et donc l'aplanissement du film d'encre. Cette absorption dépend aussi des propriétés physico-chimique de

l'encre et des interactions de l'encre avec le support papier, puisque la vitesse du flux dépendra du rapport tension de surface - viscosité de l'encre [127], ce qui signifie que des encres de nature chimique différente réagiront différemment avec les constituants du couchage. En fait, plus l'encre a de l'affinité pour les pigments du couchage, plus la quantité de colorant en surface sera importante et moins celle-ci aura diffusée latéralement [128] [129]. Enfin cette absorption d'encre et donc la brillance de l'impression seront également affectées par la vitesse de l'impression, qui jouera un rôle sur le temps nécessaire à l'encre pour pénétrer dans le réseau poreux [122].

4.3.3 Influence de la qualité du couchage sur la qualité d'impression.

La qualité de l'impression, en terme d'uniformité, dépend de la répartition homogène du liant et de l'agent de rétention d'encre à la surface du couchage [130] [131]. En effet des zones moins riches en liant auront une meilleure capacité de rétention d'encre que celles pauvres en agents de rétention [132]. L'impression ne sera pas homogène et paraîtra tachetée ou marbrée. Ces zones moins riches en liant proviennent de ce qui est couramment appelé, l'effet de migration du liant, du à la cinétique de transport de l'eau dans le film de couchage, lors de la phase de consolidation du couchage. En effet, il est généralement acquis que le rapport entre la quantité d'eau drainée dans le papier et celle évaporée de la surface du couchage, jusqu'à immobilisation, influence la redistribution du liant au sein du couchage, et la possible inhomogénéité de l'impression [102] [133]. En fait, plus le substrat est absorbant, plus le drainage prend le pas sur l'évaporation, ce qui a pour conséquence de diminuer la quantité de liant à la surface et de modifier l'épaisseur du couchage [134]. Ceci altère alors la brillance du film et augmente l'absorption de l'encre à la surface du couchage, plus riche en agents de rétention d'encre qu'en liant, affectant aussi l'uniformité de l'impression [135] [136].

La taille des pores du couchage a également une influence sur la qualité d'impression. Les pores de plus grandes tailles sont alors plus bénéfiques pour l'aplanissement de l'encre et par conséquent pour la brillance de celle-ci [137] [119], alors que des pores de trop petites tailles induiront un séchage trop rapide de l'encre, gênant son nivellement. Dans le même ordre d'idée, il a été démontré, que le séchage

rapide de l'encre, n'est pas la conséquence directe de pores trop petits, mais plutôt de l'augmentation du nombre de ces pores avec la diminution de leurs tailles, puisque pour une même densité de pores, les plus gros engendreront un séchage plus rapide [138].

Pour résumé, la structure du couchage doit être fortement poreuse mais avec une dynamique d'absorption et une perméabilité bien contrôlées [139]. Celle-ci devrait par ailleurs contenir une proportion suffisante de petits pores, pour assurer une capillarité minimale. Ces pores fins, devraient avantageusement être capables d'absorber ou de retenir les pigments de l'encre afin d'améliorer la densité de couleur de l'impression, sans toutefois être trop petits et gêner alors le nivellement du film d'encre. Une faible perméabilité, combinée à un fort pouvoir d'adsorption des pigments du couchage, donne la possibilité de retenir les pigments et les colorants de l'encre à la surface du couchage, augmentant ainsi la capacité de rétention de l'encre et la densité de l'impression [139].

4.4 Les encres

Les deux composants basiques des encres d'impressions sont les véhicules et les colorants. Mais d'autres additifs peuvent être présents comme les catalyseurs qui accélèrent le séchage, de la cire, des antioxydants, des plastifiants et des biocides ou encore un solvant dans le cas d'une encre liquide. La composition des encres et la proportion de ses constituants est surtout fonction du type d'impression et de la méthode de séchage [140].

4.4.1 Les colorants

Les pigments minéraux sont généralement opaques et sous forme microcristalline, et sont très hydrophiles. Leur qualité est influencée par leur taille, leur forme et les caractéristiques de leur surface.

Les pigments à structure organique sont relativement récents dans leur conception. En fait un électron en absorbant la lumière visible, s'excite et émet dans sa fréquence d'excitation qui correspond à une couleur. Il est alors possible de créer des molécules ayant un pic d'émission à une longueur d'onde précise. Par contre ils vieillissent rapidement et sont sensibles aux produits chimiques et bien qu'ils aient souvent une

meilleure affinité avec le véhicule que les pigments minéraux, ils restent moins bon marché que ces derniers [140].

4.4.2 Les véhicules

Les encres sont donc formées de pigments mais aussi de véhicules et de liants. Les liants sont partiellement responsables de la formation du film d'encre et tiennent ensemble fermement les pigments sur le substrat d'impression après le processus de séchage. Les véhicules dissolvent les liants solides et gardent l'encre dans le liquide d'impression. Un liant dissout dans le véhicule est un vernis, qui contrôle la consistance de l'encre. Après l'application de l'encre sur le substrat, les véhicules doivent s'évaporer du mieux possible sans laisser de résidus ou s'adsorber dans le substrat et ceci permet au liant de former un film.

Les véhicules et les liants diffèrent grandement dans leurs propriétés physiques et chimiques et sont utilisés dépendamment du procédé d'impression et des caractéristiques désirées des encres [141].

4.4.3 Le séchage et les différents types de fixation des encres

L'encre une fois déposée sur son support doit être séchée. Elle passe alors de l'état liquide à l'état solide. Cette transformation peut s'effectuer de manière chimique par polymérisation ou de manière physique par absorption ou évaporation, ou encore par une combinaison de procédé chimique et physique. Les différents types de fixation d'encre physique sont représentés sur la figure 4-1 .

Lors du séchage par absorption, une certaine quantité de l'encre et surtout la plus grande quantité du véhicule pénètrent par capillarité dans le substrat, alors que le liant et les pigments forment un film à la surface du support. Le séchage par évaporation est également un procédé physique qui correspond à l'évaporation du solvant sous l'application d'air chaud qui laisse un film d'encre sec sur le substrat.

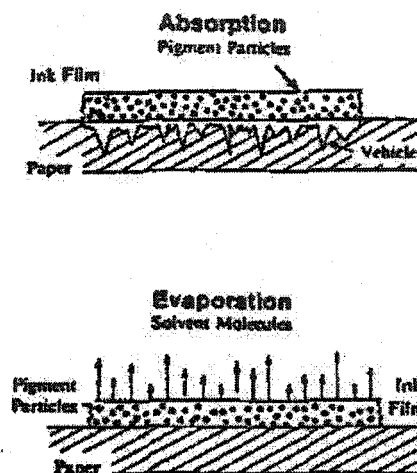


Figure 4-1 : Fixation physique de l'encre par absorption et par évaporation du véhicule de l'encre [140].

Dans cette étude, le but sera d'obtenir un substrat poreux et d'utiliser une encre sous forme d'émulsion, de façon à ce que l'émulsion une fois déposée sur le substrat sera brisée par les forces capillaires dues au substrat. Le véhicule sera alors adsorbé dans les pores du substrat et les pigments coalesceront à la surface de ce dernier. Le but sera d'arriver à une rupture - coalescence de l'émulsion d'encre et à la pénétration la plus rapide possible de la phase aqueuse de l'encre dans le réseau poreux du couchage avant que celle-ci ne diffuse latéralement et n'affecte la résolution de l'impression.

CHAPITRE 5 - METHODES EXPERIMENTALES.

5.1 Granulométrie laser.

La diffusion de lumière offre la possibilité de déterminer la taille des particules colloïdales, ainsi que leur distribution en taille. Selon la taille des particules à mesurer, deux types de mesures sont employés, soit la granulométrie statique pour des particules de plus de 50 nm , soit la granulométrie dynamique pour des particules de l'ordre du nanomètre (5.1) [142].

Les mesures de taille des suspensions supérieures à 50 nm sont réalisées au moyen d'un granulomètre laser, le « Mastersizer E de Malvern Instruments Ltd ». Une goutte de l'échantillon est déposée dans la cuve de l'appareil. L'utilisation des ultrasons et d'une pompe de circulation au niveau de la cuve, pendant trente secondes, est nécessaire pour une dispersion homogène de l'échantillon et la réalisation d'une mesure des plus justes.

L'utilisation de la granulométrie par spectroscopie de corrélation de photons permet de descendre en dessous de cette limite et de mesurer des suspensions colloïdales de l'ordre du nanomètre. Les mesures de tailles sont réalisées au moyen d'un granulomètre laser, le « Zêta 4 de chez Malvern Instruments Ltd » au moyen d'une cellule de type ZET5104 sur de sols de silice très dilués à 0.5% en masse. L'échantillon suffisamment dilué est placé dans la cellule de l'appareil et la mesure est effectuée.

5.2 Adsorption de tensioactifs : CTAB.

Cette méthode permet de mesurer la surface spécifique externe des silices par l'adsorption d'un tensioactif, le bromure d'alkyltriméthyl ammonium (CTAB). Connaissant la quantité de CTAB adsorbée sur la silice, ainsi que la surface d'une molécule de CTAB, la surface spécifique externe de la silice est alors mesurable, en considérant que toute la surface de silice est recouverte par ce tensioactif.

Tout d'abord une solution de CTAB à 3 g/L est préparée. Cette solution est maintenue à une température supérieure à 30°C pour éviter la précipitation du CTAB.

Dans le même temps les échantillons de silice sont déposés à l'étuve à 120°C pendant une nuit environ, afin d'éliminer un maximum d'eau encore présent dans les pores des agrégats de silices. Ensuite la silice est ajoutée au CTAB : 0,2 g de SiO_2 à 120°C dans 50 g de CTAB (3 g/L) à 30°C sous agitation pendant environ 3 heures. Toujours en maintenant la température à 30°C , le pH du mélange est ajusté à pH 9.

Après avoir laissé le mélange sous agitation durant toute une nuit, un dernier ajustement de pH à 9 est réalisé. Celui-ci est alors centrifugé durant 30 minutes à une vitesse de 10000 tours/minute et le surnageant est immédiatement récupéré et dosé afin de déterminer la quantité de carbone restante en solution.

Pour réaliser cette mesure, il faut considérer dans un premier temps qu'il y a 19 atomes de carbones par molécule de CTAB. En fait, ce nombre est corrigé en comparant les ppm théoriques (19) et expérimentaux mesurés pour une solution de 1.5 g/L de CTAB. De plus cette mesure nécessite de connaître la surface (S_0) d'une molécule de CTAB. Cette dernière est mesurée à partir d'une silice de surface spécifique connue, en considérant toujours que la surface de silice est saturée par une monocouche de CTAB.

La surface spécifique externe de la silice (m^2/g) est exprimée de la façon suivante :

$$Sp_{\text{SiO}_2} = \frac{(ppm_{\text{ini}} - ppm_{\text{rest}}) 10^{-3} N_A S^0 10^{-18}}{(M_C * N_{\text{C/CTAB}}) [\text{SiO}_2]} \quad \text{Équation 5-1}$$

M_C représente la masse molaire d'un atome de carbone, N_A le nombre d'Avogadro, S^0 la surface d'une molécule de CTAB ($0,34 \text{ nm}^2$), $N_{\text{C/CTAB}}$ le nombre moyen d'atomes de carbone par molécules de CTAB et $[\text{SiO}_2]$ la concentration massique de la silice par kg d'eau.

5.3 Adsorption BET.

Les surfaces spécifiques des silices mesurées par isothermes d'adsorption BET de N_2 à faibles températures ont été réalisées sur un appareil « Quantachrome Autosorb Instrument » à l'Université de Sherbrooke.

5.4 Porosité au mercure.

Les mesures de porosité sur les différents échantillons de silices ont été réalisées par des mesures de porosité au mercure sur un appareil « Quantachrome Autosorb 60 » au laboratoire d'Interface de Caractérisation des Matériaux (ICM) de l'Université de Bourgogne en France.

5.5 Viscosité capillaire.

Les expériences de viscosité capillaire sont réalisées au moyen d'un viscosimètre de type Ubbelohde n°1 dont le capillaire a un diamètre interne de 0.58 mm . Celui-ci est placé dans une enceinte thermostatée à $25 \text{ ou } 30^\circ\text{C}$. La solution de polymère est aspirée par une pompe au-dessus de la marque supérieure gravée sur le tube. Une fois que le liquide a dépassé ce niveau, l'aspiration se coupe automatiquement, et le liquide s'écoule dans le capillaire. Le temps nécessaire pour que celui-ci passe de la marque supérieure à la marque inférieure est déterminé par un système électronique composé de deux cellules photoélectriques et d'un chronomètre.

La force entraînant l'écoulement de la solution dans le capillaire est uniquement due au poids du liquide, et dans ces conditions, la viscosité absolue de la solution est proportionnelle au temps d'écoulement s'écrit :

$$\eta = A \rho t \quad \text{Équation 5-2}$$

Avec A , qui est une constante qui incorpore tous les paramètres qui caractérisent l'appareil et ρ est la densité de la solution.

En pratique, on détermine la viscosité inconnue d'une solution par comparaison avec la viscosité connue d'une solution, en générale celle du solvant. Si de plus, la solution est diluée, on considère que les densités ρ et ρ_0 sont identiques, et que la viscosité dépend uniquement des temps d'écoulement dans le capillaire [143].

$$\frac{\eta}{\eta_0} = \frac{t\rho}{t_0\rho_0} \quad \text{Équation 5-3}$$

5.6 Compression osmotique.

Les mesures de compressions osmotiques sont réalisées afin de déterminer expérimentalement la masse molaire des chaînes élastiques du PVA, de calculer le second coefficient du Viriel (2.2.2.1) et d'en déduire le paramètre d'interaction polymère-solvant. Un volume constant de 10 mL de PVA de concentration constante de 50 g/L est introduite dans des membranes semi-perméables « Spectra / Por, molecularporous membrane tubing » de la marque « Spectrum Laboratories Inc », qui sont ensuite immergées dans 100 mL d'un polymère compresseur, le Dextran de Fluka [9004-54-0] de masse molaire 110000 g/mol et de concentration variant de 10 à 80 g/L. Après trois semaines, une fois les équilibres thermodynamiques atteints, le contenu des membranes est pesé et les concentrations en PVA et Dextran sont déterminées. La concentration finale en Dextran $[c]$ permet de définir la pression osmotique (Π) appliquée au PVA par ce polymère compresseur, selon les équations suivantes [144]:

$$\log \Pi = 1.385 + 2.185 [c]^{0.2436} \quad \text{pour } c < 10\% \quad \text{Équation 5-4}$$

$$\log \Pi = 1.872 + 1.657 [c]^{0.3048} \quad \text{pour } c > 10\% \quad \text{Équation 5-5}$$

Ces équations sont déterminées de façon empirique et sont uniquement valables avec ce polymère compresseur (Dextran). Le tracé de la courbe reliant la pression osmotique appliquée au PVA à sa concentration (équation 2-7) conduit alors à la détermination de la masse molaire en nombre de celui-ci et à la détermination du second coefficient du Viriel, qui permet de calculer le paramètre de Flory par l'équation 2-8.

5.7 Isotherme d'adsorption.

La connaissance des données d'adsorption de polymères permet de définir l'affinité d'un polymère pour une surface et plus particulièrement ici, celle du liant pour les agents de rétention d'encre.

Le tracé d'isotherme d'adsorption permet de mesurer la quantité de polymères adsorbée à la surface de particules. Dans un premier temps, on prépare des solutions de silice, considérées ici comme le solide adsorbant, de concentrations connues et constantes auxquelles on ajoute des concentrations de polymère (PVA, PEO et HPMC)

qui varient d'un mélange à l'autre. Ces solutions mixtes de polymères et de silices sont ensuite homogénéisées sous agitation légère pendant 24 heures afin que l'adsorption de polymère à la surface des silices ait lieu, et dégazées. Après quoi les échantillons sont centrifugés pendant 40 minutes à *18000 tours/minute* à la température ambiante de 25° pour les agrégats poreux. Les échantillons à base de silices nanométriques sont quant à eux centrifugés pendant 60 minutes à *40000 tours/minutes* à une température de 25°C. Cette étape permet de séparer la silice et le polymère adsorbé à sa surface, du polymère en excès en solution et non adsorbé du fait de la saturation des surfaces de silice.

Le surnageant est alors récupéré, et la quantité de carbone présente en solution est dosée au moyen d'un analyseur de carbone (TOC : Total Organic Carbon). La concentration en carbone est reliée et proportionnelle à la concentration en monomère de polymère présente en solution puisque chaque monomère de polymère possède un certain nombre d'atome de carbone. La valeur théorique du nombre de carbone par monomère est de deux pour le PVA et le PEO et de 368 pour le HPMC. La valeur expérimentale, donnée par l'appareil est calculée en déterminant la concentration en carbone d'un échantillon de polymère de concentration connue.

Les données expérimentales sont exprimées ensuite en termes d'isothermes d'adsorption apparents dans lequel la quantité de polymère adsorbée, à un pH donné à 5,6 et/ou 9, par unité de surface de silice est tracée selon la concentration d'équilibre de polymère.

Cette concentration d'équilibre correspond en fait à la quantité de polymère en excès et qui n'a pas été adsorbée par la silice. Les courbes d'isotherme d'adsorption possèdent une partie croissante puis atteignent un plateau correspondant à la quantité maximale de polymère pouvant être adsorbée par unité de surface de silice. Cette valeur représente en quelques sortes, la capacité d'adsorption maximale de polymère par la silice.

5.8 Formations des films.

Les films sont préparés à différents pH (5 ou 9) en mélangeant des suspensions de silices à 5% en masse, c'est-à-dire de fraction volumique 0.02 avec une solution de PVA

à 5% en masse, soit 50 g/L, aux mêmes pH que les suspensions de silice. Initialement, les fractions volumiques en silice dans le mélange avant évaporation de l'eau s'échelonnent de 0.001 à 0.01, pour atteindre dans le film sec, une fois le solvant évaporé, une fraction volumique respectivement rangée de 0.03 à 0.25.

Les mélanges sont déposés dans un moule en téflon, et la formation des films mixtes par évaporation du solvant, s'effectue à température ambiante et pression atmosphérique, pendant une dizaine d'heures.

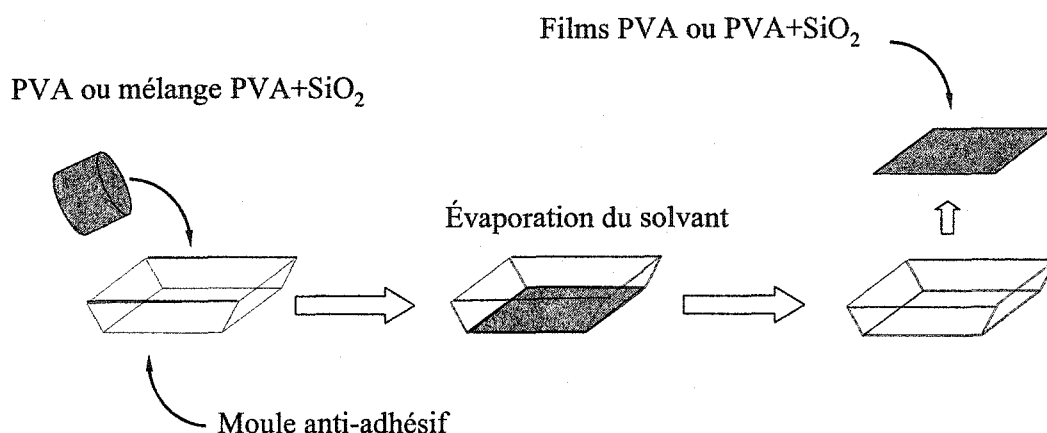


Figure 5-1 : Schéma reproduisant la formation de film mince pour les études en milieu solide.

5.9 MET.

La préparation des échantillons pour le microscope électronique à transmission consiste à immobiliser les films mixtes à étudier, dans une résine et à réaliser des découpes latérales du film et de son enrobage au moyen d'un ultra microtome. La section efficace est alors déposée sur une grille recouverte de carbone et les observations sont effectuées sur un microscope électronique à transmission Philips à 180 kV.

5.10 Diffusion de neutrons.

Les mesures de diffusions de neutrons sont réalisées à l'Institut Laue - Langevin sur le réacteur D11. La longueur d'onde du faisceau de neutrons est de 6 Angströms (Å) plus ou moins 10%, le détecteur se trouvant à une distance de 5, 20 ou 36 mètres.

Les tests ont été réalisés sur des films mixtes polymère/silice, pour des fractions volumiques moyennes en silices variant de 0.03 à 0.25. Les données brutes obtenues ont été normalisées et corrigées en tenant compte des résultats obtenus pour un film de polymère seul sans particules. Ceci afin de ne prendre en compte que les diffusions de neutrons dues aux particules ou agrégats de silices dans le film.

5.11 Taux de gonflement.

Des mesures de taux de gonflements sont réalisées sur des films mixtes à différents pH et à différentes fractions volumiques en silice. Dans un premier temps, les films sont préparés selon le protocole présenté précédemment. Les films mixtes une fois préparés sont pesés puis immergés dans l'eau pendant une à trois semaines. A l'issue de ce temps, les films sont à nouveau pesés. Le taux de gonflement moyen en poids est alors mesuré en divisant la masse du film gonflé par celle du film sec. Par la suite, connaissant les fractions volumiques du polymère sec et du solvant, le taux de gonflement en poids est relié au taux de gonflement en volume par la formule suivante :

$$\phi_v = 1 + (\phi_p - 1) \left(\frac{\rho_2}{\rho_1} \right) \quad \text{Équation 5-6}$$

En fait, ce taux de gonflement en volume est égal à l'inverse de la fraction volumique du polymère dans le gel gonflé à l'équilibre.

5.12 Tests mécaniques

Des tests mécaniques de tension - élongation sont réalisés sur des films mixtes polymères - silices à différents pH et à différents taux de silices. Ces films mixtes sont ensuite découpés, au moyen d'un emporte-pièce, permettant ainsi la reproductibilité des échantillons, dont les dimensions sont représentées sur la figure 5-2 . L'épaisseur du film pouvant varier quelque peu et n'étant pas reproductible à 100% d'un film à l'autre, chaque valeur d'épaisseur est prise en compte séparément par l'appareil lors des tests de tension - élongation.

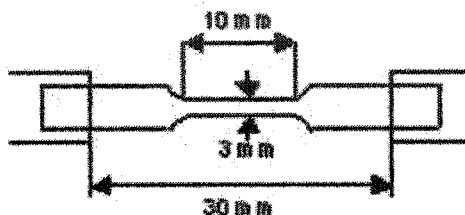


Figure 5-2 : Schéma de l'échantillon prélevé sur les films et testé mécaniquement.

Sur le schéma précédent, la longueur de 30 mm représente la distance entre les pincelles de l'appareil. Les tests de tension - élongation sont réalisés au moyen d'un appareil de la marque « Instron Incorporation » avec un poids de 5 kg et à une vitesse constante de 30 mm/min dans une pièce à atmosphère contrôlée (23°C et 50% d'humidité).

Le traitement des résultats s'effectue par le tracé des courbes d'élongation à la rupture (mm/mm) ou de tension à charge maximale (MPa) en fonction du taux de silice dans le film.

5.13 MEB.

La microscopie électronique à balayage est réalisée sur les films mixtes avant et après que ceux-ci aient été testés mécaniquement. Ces expériences sont réalisées afin d'observer la réponse des composites à l'effort mécanique. Ce type de microscopie donne des informations sur la surface des objets à analyser.

Les films mixtes étant électriquement isolants, les échantillons à observer sont préalablement recouverts d'une fine couche conductrice de 5 nm d'un mélange Pt/Au, transparente aux électrons. Les films mixtes polymères - silices sont ensuite observés par un microscope électronique à balayage JEOL 5500 sous une accélération de $8\text{ à }10\text{ kV}$.

5.14 Couchage.

Les sauces de couchage sont préparées en mélangeant une solution mère de silice à 5% en masse (fraction volumique de 0.23) avec une solution de polymère à 5% en masse (50 g/L), afin d'obtenir une sauce de couchage avec une fraction volumique finale en

silice de 0.3. Ce mélange (4mL) est ensuite couché sur une feuille de papier commercial non- couchée, d'indice de blancheur ISO de 80, avec un poids de base de 75 g/m². Le couchage s'effectue au moyen d'une coucheuse de laboratoire avec une barre de couchage striée n°6. La feuille est par la suite séchée et prête à l'impression et à l'analyse d'image.

5.15 Analyse d'images.

Une fois la feuille couchée et séchée, elle est imprimée en noir et blanc au moyen d'une imprimante jet d'encre Canon BJC 4400, avec l'encre recommandée par le fabricant. L'image imprimée est un caractère typographique 'T' de police « Times New Roman » et de taille de police 14.

Le caractère typographique imprimé est acquis et grossi au moyen d'un microscope. L'image est ensuite binarisée et analysée au moyen d'un logiciel d'analyse d'image, Image J du « National Institute of Health ».

L'analyse du caractère imprimée se réalise en terme de mesures de surfaces, de périmètres et de profils de niveau de gris. Les mesures de surfaces et de périmètres nécessitent de calibrer les longueurs avec l'utilisation d'une micro règle de 2 mm apposée à côté de l'image à analyser, lors de l'acquisition. En terme de niveau de gris, l'analyse est réalisée en 256 niveaux de gris avec 0 pour le noir et 255 pour le blanc. Le logiciel donne un niveau de gris moyen selon la partie du caractère choisi et analysé. Pour une meilleure compréhension, la valeur appelée x , obtenue par le logiciel est exprimée en terme de pourcentage de gris moyen par l'équation ci-dessous :

$$\% \text{ niveau de gris} = \left(1 - \frac{x}{256}\right) * 100 \quad \text{Équation 5-7}$$

En terme de rétention d'encre, plus le pourcentage de niveau de gris est important, plus le caractère typographique est noir, c'est-à-dire que la quantité d'encre retenue en surface est plus importante. La rétention d'encre en surface est donc plus importante avec un pourcentage de niveau de gris élevé.

CHAPITRE 6 - PARTIE EXPERIMENTALE

Les composants utilisés dans cette étude sont de deux natures distinctes. D'un côté, il y a des silices nanométriques, utilisés comme silices modèles et des agrégats poreux, utilisés comme agents de rétention d'encre, alors que de l'autre, les polymères neutres sont employés comme liant et servent à maintenir les silices entre elles et sur le support papier.

Dans cette étude, deux types de silices sont donc employés. Des silices nanométriques, sphériques et monodisperses, considérées comme modèles, sont utilisées dans un premier temps, pour bien comprendre les interactions susceptibles de se produire entre elles et le liant. Ensuite ces silices de références sont remplacées par des agrégats poreux, en vue d'une application papetière, et l'influence de leurs structures est alors prise en compte pour la compréhension de leurs interactions.

Dans ces conditions, pour bien comprendre le rôle des silices, au niveau des interactions, il est nécessaire d'étudier les caractéristiques physiques et la chimie de surface des silices.

6.1 Synthèses des silices nanométriques et des poreux.

Les particules de silices sont formées à partir de solutions aqueuses de silicates de sodium neutralisées par de l'acide sulfurique, selon la méthode décrite par Iler [145]. Le silicate de sodium a été produit en dissolvant une silice pyrogenique dans une solution de soude concentrée afin d'obtenir un rapport molaire $x = \text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 3,34$. La fabrication du sol de silice se fait par le phénomène de nucléation croissance.

6.1.1 Synthèse des sols.

Dans la première phase de nucléation, on forme un pied de cuve contenant un nombre déterminé de germes de silice. Le sol S47 est obtenu en diluant 600 g de silicate de sodium à 39 g/kg dans 8000 g d'eau millipore. Après ajustement de la température de cette solution à 60°C, on ajoute 618 g d'acide sulfurique à 17 g/kg de manière à ajuster le pH à 9.20±0.05.

Le sol final est obtenu par croissance des germes. La taille des particules est déterminée par le nombre de germes et la quantité de silice précipitée dans cette phase de croissance.

La procédure de croissance consiste à ajouter de façon simultanée à température constante ($90 \pm 1^\circ\text{C}$) et à pH constant (9.10 ± 0.05), 7400g de silicate de sodium (39g/kg) et 7400 g d'acide sulfurique (17g/kg) en 100 minutes.

Une dernière étape consiste au mûrissement du sol de silice à 90°C et pH=9.1 pendant 15 minutes. Le sol de silice ainsi obtenu, est laissé doucement refroidir à température ambiante pendant 3 jours.

Dans ces conditions, le sol obtenu a un extrait sec de l'ordre de 2.3%, pour un pH de 10.1 à 25°C et une conductivité de 9.2 mS. Le rayon des silices déterminé par Spectroscopie à Corrélation de Photons (PCS) est de 14 nm.

Afin de retirer le sel, produit lors de la synthèse, le sol de silice est déionisé grâce à l'emploi d'un module d'ultrafiltration tangentielle. Pendant toute la phase de lavage, le pH est maintenu à 9 et la concentration en silice à 1% par l'addition d'eau déionisée.

Lorsque la conductivité du permeat est inférieure à $100 \mu\text{S/cm}$, le sol est concentré par ultrafiltration à pH 9 à une concentration massique de 5%.

6.1.2 Synthèse des agrégats de silice.

Les agrégats poreux sont obtenus en agrégeant un sol de silice S1 de rayon 7 nm, sous des conditions contrôlées de force ionique et de température.

Les agrégats poreux de silice SNP1 sont obtenus par agrégation du sol S1 à une fraction volumique 0.025 et pour une force ionique 5.10^{-2} M un pH de 9. La silice SNP2 est obtenue par agrégation du sol S1 à une fraction volumique 0.045 et pour une force ionique 3.10^{-1} M et un pH de 9.

Une troisième silice poreuse, AGS4, est synthétisée par addition simultanée de 1.2 kg de silicate de sodium de concentration en SiO_2 de 60 g/kg et de rapport molaire $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}=3.34$ et de 0.225 kg de solution d'acide sulfurique de concentration 150 g/kg, sur un pied de cuve de 8 kg de sol de silice de taille 3 nm et de concentration en silice de 1,4 g/kg. La réaction est réalisée à pH 9.1 à 90°C en 153 minutes.

6.2 Caractéristiques physiques des silices et des agrégats poreux

6.2.1 Détermination de la taille.

Les rayons des silices modèles (S47) et des agrégats poreux sont déterminés par quatre techniques différentes : spectroscopie à corrélation de photons (PCS), diffraction laser, viscosimétrie capillaires et microscopie électronique à transmission (MET).

Les résultats des granulométries laser des particules élémentaires et des agrégats de silice sont présentés sur la Figure 6-1 et la Figure 6-2.

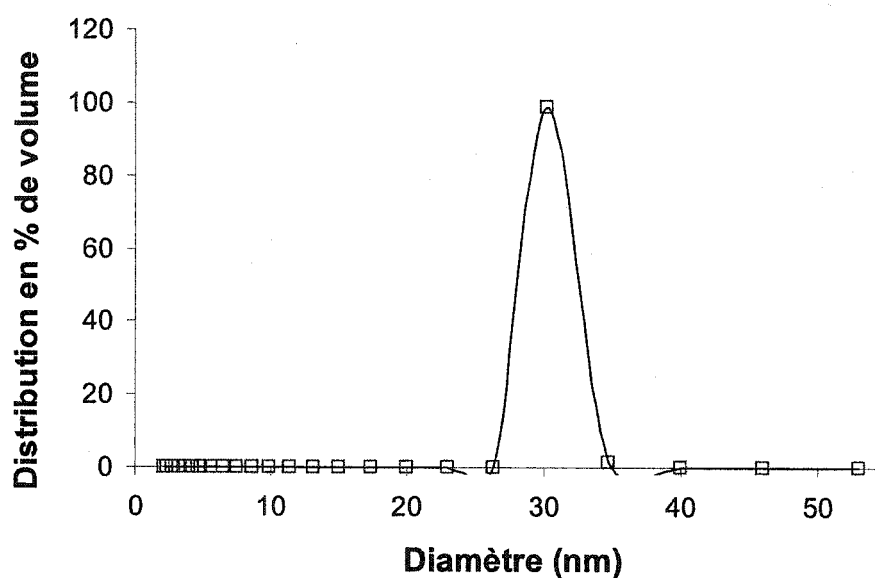


Figure 6-1 : Taille et distribution en taille du rayon de la silice modèle S47 par PCS.

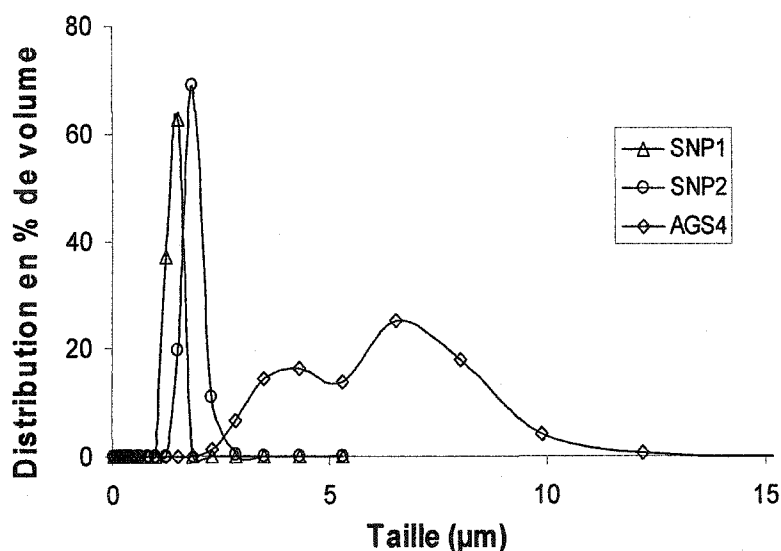


Figure 6-2 : Taille et distribution en taille des rayons des agrégats poreux SNP1, SNP2 et AGS4 par diffraction laser.

Les deux figures montrent que les sols de silice et les agrégats de silice SNP1 et SNP2 peuvent être considérés comme monodisperses. Les rayons des objets et les indices de polydispersité sont donnés dans le Tableau 6-1.

Les rayons hydrodynamiques des silices sont mesurés par viscosité capillaire dans les conditions d'application de la relation d'Einstein qui permet de relier la viscosité relative d'une suspension à la fraction volumique hydrodynamique (ϕ_{eff}) des particules dispersées dans un solvant en prenant en compte l'effet de la largeur de Debye :

$$\eta = \eta_0 (1 + 2.5 \phi_{eff}) \quad \text{Équation 6-1}$$

Cette équation n'est valide que pour des dispersions diluées ($\phi < 0.1$), où les particules n'interagissent pas les unes envers les autres, et en considérant le solvant comme un continuum. Dans le cas de suspensions concentrées, où les particules interagissent les unes avec les autres, il est nécessaire d'utiliser une équation plus complète qui tient compte du mouvement brownien des particules.

A force ionique constante ($I = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$), on vérifie que le pH (pH 5 ou pH 9), n'a pas d'effet sur les rayons hydrodynamiques, comme l'indique les équations des courbes sur la Figure 6-3.

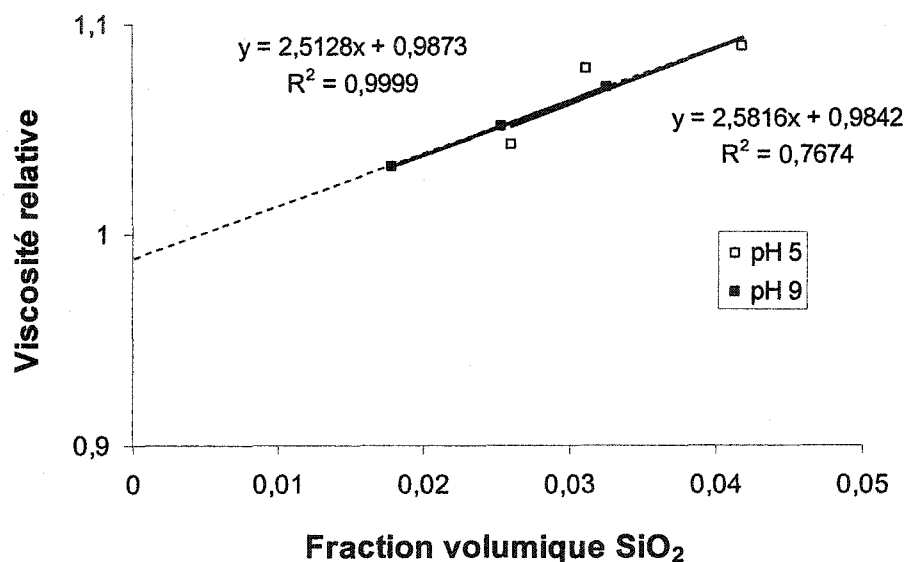


Figure 6-3 : Relation d'Einstein pour les silices modèles S47 à pH 5 et pH 9.

Les rayons des particules primaires (sphère dure) des silices sont déterminés par analyse d'images par microscopie électronique à transmission.

Les résultats de mesure de taille obtenue par les différentes méthodes sont donnés dans le Tableau 6-1.

Silice	R_H (A) (nm)	R_H (B) (nm)	R_S (C) (nm)	Indice polydispersité
Sol S47	14	15	13.5	1.07
Silice SNP1	1600	//	7	1.15
Silice SNP2	2000	//	7	1.15
Silice AGS4	7600	//	1 - 10	polydisperse

Tableau 6-1 : Rayons hydrodynamiques (R_H) et de sphères dures (R_S) déterminés par granulométrie laser (A), viscosité capillaire (B), ou MET (C).

6.2.2 Morphologie des agrégats poreux.

La structure propre de chacun des agrégats poreux est déterminée par l'observation directe d'images MET.

Les silices SNP1 et SNP2 sont formées par assemblage des particules élémentaires de diamètre 7 nm, alors que la silice AGS4 est formée de particules primaires polydisperses. L'observation rapide de ces images montre que la silice AGS4 est très peu poreuse, comparativement aux deux autres agrégats, qui forment des structures plus tortueuses. L'interprétation de ces images doit se faire avec la plus grande réserve, puisque les images en deux dimensions présentées résultent de la projection de structure à trois dimensions. Néanmoins, ces images sont relativement proches de la réalité structurale des agrégats poreux et leur analyse s'avère utile pour décrire la structure propre de chacune de ces structures.

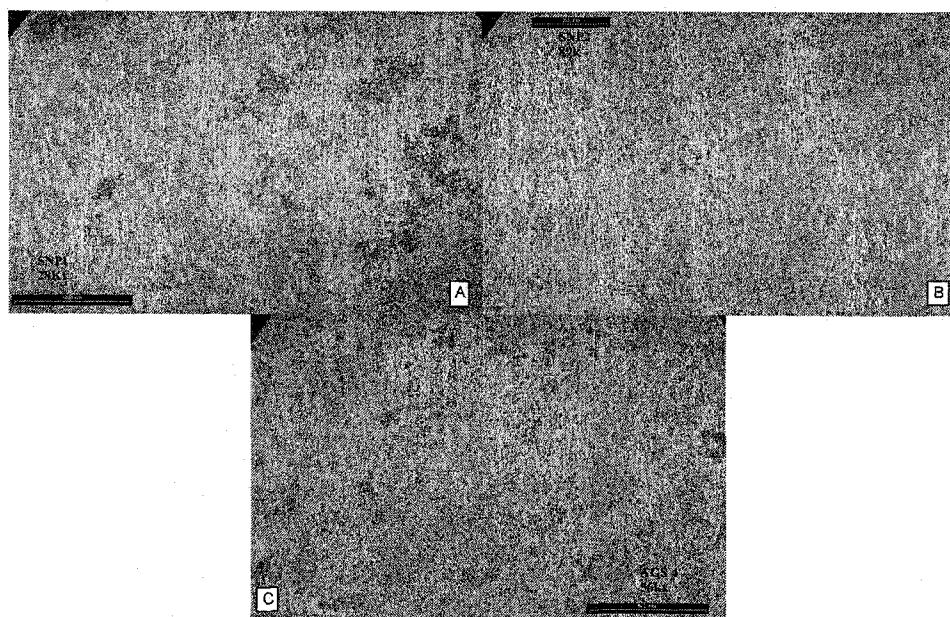


Figure 6-4 : Images MET des agrégats poreux SNP1 (A, 28 kx), SNP2 (B, 89 kx) et AGS4 (C, 28 kx).

Il apparaît que les agrégats SNP1 et SNP2 ont des structures différentes. L'agrégat SNP1 (Figure 6-4 A) est plus fermé que l'agrégat SNP2 (Figure 6-4 B).

6.2.3 Mesures des surfaces spécifiques et de la porosité des silices.

La surface spécifique des agrégats poreux est mesurée par adsorption à basse température de N_2 par la méthode BET (Brunauer – Emmett - Teller) (5.3) [146], alors que la surface spécifique externe de ces agrégats poreux est mesurée par adsorption de bromure d'alkyltriméthyl ammonium (CTAB) (5.2). Les résultats de ces deux mesures complémentaires sont présentés dans le Tableau 6-2.

Les valeurs relativement proches entre les deux méthodes pour les différents agrégats poreux indiquent que la majorité de la surface de ces agrégats est externe. D'autre part, il convient de noter que la surface spécifique de la silice modèle S47 mesurée par BET est de $100 \text{ m}^2/\text{g}$, ce qui correspond à un rayon de particule de 13.5 nm . Cette valeur est en accord avec les mesures de rayons hydrodynamiques et de sphères dures calculées précédemment. Il faut toutefois noter que les particules élémentaires qui forment les agrégats SNP1 et SNP2, ont un rayon de 7 nm , soit une surface spécifique de $215 \text{ m}^2/\text{g}$.

La distribution en taille de pore et le volume poreux sont mesurés par porosimétrie mercure. Les mesures s'appuient sur le modèle semi empirique de Washburn (5.4) [147]. Le diamètre de pore minimum est exprimé en fonction de la pression d'intrusion du mercure dans les pores, l'angle de contact et la tension de surface entre le mercure et l'échantillon, est égal à [148] [149]:

$$D = -\frac{4\gamma \cos\theta}{P} \quad \text{Équation 6-2}$$

La taille des pores est calculée en supposant un model de pores cylindriques infinis en considérant un angle entrant et sortant de 130° et une tension de surface de 485 mN/m . Les résultats obtenus sont exprimés par les porogrammes de la Figure 6-5, où le diamètre d'accès des pores (μm) est représenté en fonction du volume poreux total (mL/g) et dont les valeurs caractéristiques sont exprimées dans le Tableau 6-2.

Agrégats	Diamètre moyen des pores (nm)	Volume poreux total (mL/g)	Volume poreux intra- granulaire (mL/g)	Densité effective (mL/g)	Surface BET (m ² /g)	Surface CTAB (m ² /g)
S47	//	//	//	2.18	105	102
SNP1	7	0.6	0.6	0.94	113	113
SNP2	15	0.9	0.8	0.73	196	194
AGS4	40	0.3	0.2	1.31	165	164

Tableau 6-2 : Caractéristiques physiques et poreuses des silices et des agrégats de silices.

La densité effective exprimée dans le Tableau 6-2 qui prend en compte le volume poreux de l'agrégat est calculée par l'équation :

$$d_{eff} = \frac{1}{1/d_{SiO_2} + V_p} \quad \text{Équation 6-3}$$

d_{SiO_2} correspond à la densité de la silice qui est égale à 2.18 g/mL et V_p au volume poreux total de l'agrégat.

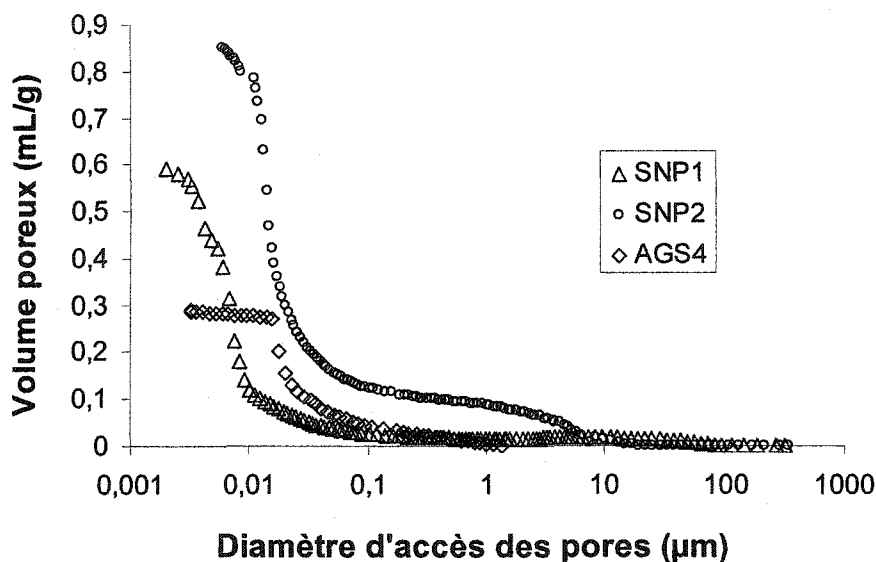


Figure 6-5 : Porogrammes au mercure des agrégats poreux SNP1, SNP2 et AGS4.

Les résultats obtenus par porosité au mercure coïncident avec les structures déduites de l'observation des images MET. En effet SNP1 possède un diamètre de pore moyen et un volume poreux plus faible que SNP2 (Tableau 6-2). La distribution en taille révèle que 95 % des pores sont entre 6 et 10 nm pour SNP1, alors qu'ils sont entre 15 et 50 nm pour le SNP2, le diamètre de pore moyen étant de 7 nm pour SNP1, contre 20 nm pour SNP2. Ces résultats sont d'ailleurs en accord avec les mesures de surface spécifique déterminées par BET et les images MET puisque une structure moins ouverte et plus connectée comme l'est SNP1 a une surface spécifique plus faible, un diamètre d'accès moyen et un volume poreux plus faibles mais avec une densité effective plus importante que SNP2.

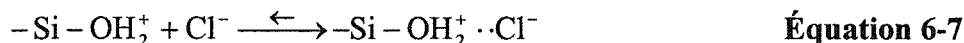
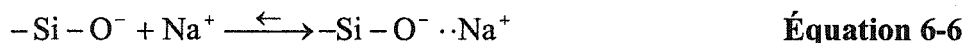
Dans le cas de l'agrégat AGS4, la combinaison d'un volume poreux faible et d'un diamètre de pores moyen élevé s'explique par la duplicité de sa structure. En effet celle-ci se décline à la fois sous forme de clusters très fermés, avec une surface spécifique très faible, un volume poreux et un diamètre moyen quasiment nuls, et sous forme de bâtonnets avec une surface spécifique forte, un volume poreux encore très faible et un diamètre d'accès très élevé. Dans ces conditions, l'agrégat AGS4 qui n'est pas poreux possède une densité effective forte, avec un diamètre de pores plus important et une

surface spécifique intermédiaire, comparativement aux deux autres agrégats poreux SNP1 et SNP2.

6.2.4 Chimie de surface de la silice.

Les études réalisées, sur la chimie de surface de la silice, ont montré que la surface des silices est formée de groupes siloxanes (-Si-O-Si-) et de groupes silanols (-Si-OH) capables d'échanger un proton. La densité moyenne de sites de surface silanols est de 5 sites/nm². La présence simultanée de ces deux groupements réactifs et leur densité de surface confèrent à la silice sa réactivité vis-à-vis des autres espèces présentes en solution. En particulier la distribution en groupements silanols aura une forte incidence sur la capacité des silices à former des liaisons hydrogènes, alors que la forme ionisée de ces groupements aura un effet sur l'adsorption d'espèces chargées.

Dans un système aqueux en présence de sel, la chimie de surface des silices est déterminée par les réactions d'ionisation (équations 6-4 et 6-5) et de complexation (équations 6-6 et 6-7) :



La densité de charge surfacique de la silice dépend du bilan des forces d'interactions dans l'interface entre les contre-ions et les sites de surface. De façon pratique, cette densité dépendra du pH et de la force ionique du milieu.

Dans le cas des silices amorphes, les silanols de surface ont une forte affinité pour les molécules d'eau. La surface des silices est recouverte de trois couches d'eau fixées par des forces dipolaires [13]. La structure de cette couche peut être fortement perturbée par la présence des contre-ions (pH élevé) et aura un rôle déterminant dans les mécanismes d'adsorption et d'agrégation.

La densité de charge de surface de la silice en fonction du pH et de la force ionique, grandeurs caractéristiques dont l'influence sera prise en compte dans cette

étude, mesurée par potentiométrie est présentée sur la Figure 6-6. Pour une même force ionique, la densité de charge de surface est négative et croît rapidement avec le pH. Cette augmentation de charge avec le pH est due à un accroissement de la dissociation des groupements silanols (SiOH) en groupements SiO^- (2.1.2).

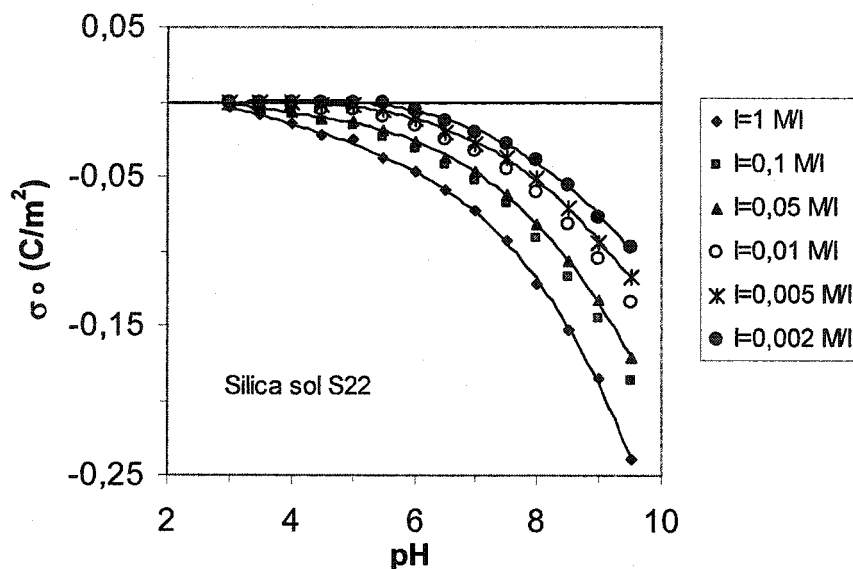


Figure 6-6 : Densité de charge de surface en fonction du pH, d'une silice en présence de différentes concentrations de sel de nitrate de sodium [13].

La distribution en sites de surface ionisés en fonction du pH et de la force ionique est donnée dans le tableau (7.2). La densité de sites ionisés n'excède pas 1 site/nm^2 . En effet la distance moyenne entre deux groupements silanols est de $0,5 \text{ nm}$, alors que la longueur de Bjerrum, est égale à $0,713 \text{ nm}$ en solution aqueuse et à température ambiante. Dans ces conditions, il ne faut pas s'attendre à ce qu'il y ait plus d'un site hydroxyle ionisé par nm^2 [13].

pH	number of ionized silanol groups per nm ²					
	I=1 M	I=0,1 M	I=0,05 M	I=0,01 M	I=0,005 M	I=0,002 M
9.50	1.50	1.17	1.07	0.84	0.74	0.61
9.00	1.16	0.91	0.83	0.66	0.59	0.49
8.00	0.77	0.58	0.52	0.38	0.33	0.25
6.00	0.30	0.20	0.17	0.10	0.07	0.03
5.00	0.19	0.12	0.10	0.06	0.04	0.02
4.00	0.09	0.05	0.04	0.02	0.00	0.00

Figure 6-7 : Données expérimentales du nombre de protons échangeables obtenues à partir de données de dosage potentiométrique effectuées sur des silices extra pures en fonction du pH et de la force ionique [13].

On supposera par ailleurs, que la chimie de surface des silices modèles est analogue à celle des agrégats poreux formés à partir de ces dernières.

6.3 Caractérisation des polymères

6.3.1 Présentation des polymères.

Les motifs élémentaires constitutifs des différents polymères neutres employés dans cette étude sont représentés sur la Figure 6-8.

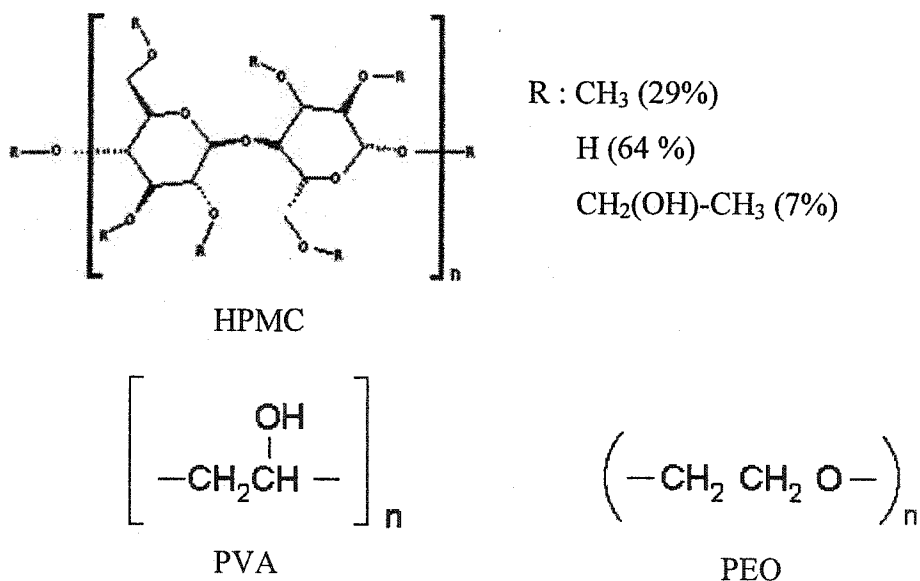


Figure 6-8 : Motifs élémentaires des différents polymères neutres.

6.3.2 Détermination des masses molaires.

Les masses molaires en nombre (M_n) et en masse (M_w) sont respectivement définies comme les sommes de toutes les masses molaires des différents familles d'espèces présentes dans le système, chacune affectée, soit de sa proportion en nombre, soit de sa proportion en masse.

L'indice de polydispersité ou indice de polymolécularité (I_P) est définie par :

$$I_P = \frac{M_w}{M_n} \quad \text{Équation 6-8}$$

Plus cet indice est important et plus le système est constitué de chaînes ayant des tailles et donc des masses molaires différentes. Ceci peut être un problème pour bien comprendre l'impact de la masse molaire du polymère sur son adsorption vis-à-vis des particules de silices.

Les masses molaires en masse (M_w) des polymères sont déterminées par viscosimétrie capillaire, à partir de la loi empirique de Mark-Houwink où $[\eta]$ est la viscosité intrinsèque:

$$[\eta] = k M^a \quad \text{Équation 6-9}$$

k et a sont des facteurs empiriques qui changent d'un polymère à l'autre, et en fonction de la température. Ils sont déterminés par des mesures de viscosité pour des polymères de masse molaire connue et sont exprimés selon la nature du polymère dans le Tableau 6-3 [150] [151].

La viscosité intrinsèque s'obtient en traçant la courbe $\eta_{réduite} = f(c)$ et en extrapolant la valeur en c égale à zéro (5.5).

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \left(\frac{\eta}{\eta_0} - 1 \right) \frac{1}{c} \quad \text{Équation 6-10}$$

Les mesures de viscosités relatives des différents polymères sont exprimées sur la Figure 6-9, la Figure 6-10 et la Figure 6-11. Les valeurs de viscosités intrinsèques déduites de ces expériences, ainsi que les masses molaires calculées et les facteurs empiriques nécessaires à ces mesures sont exprimés dans le Tableau 6-3.

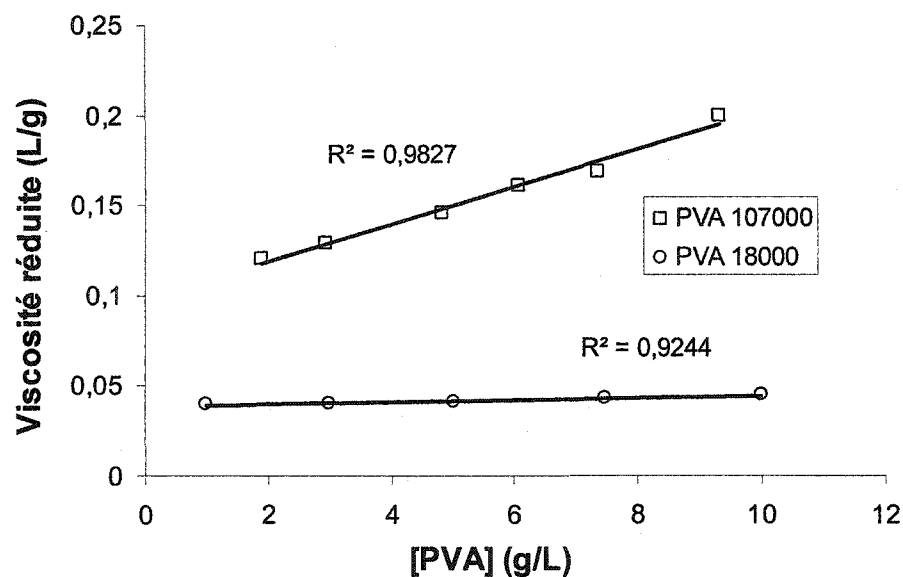


Figure 6-9 : Viscosités capillaires du polyvinyle alcool (PVA) pour différentes masses molaires.

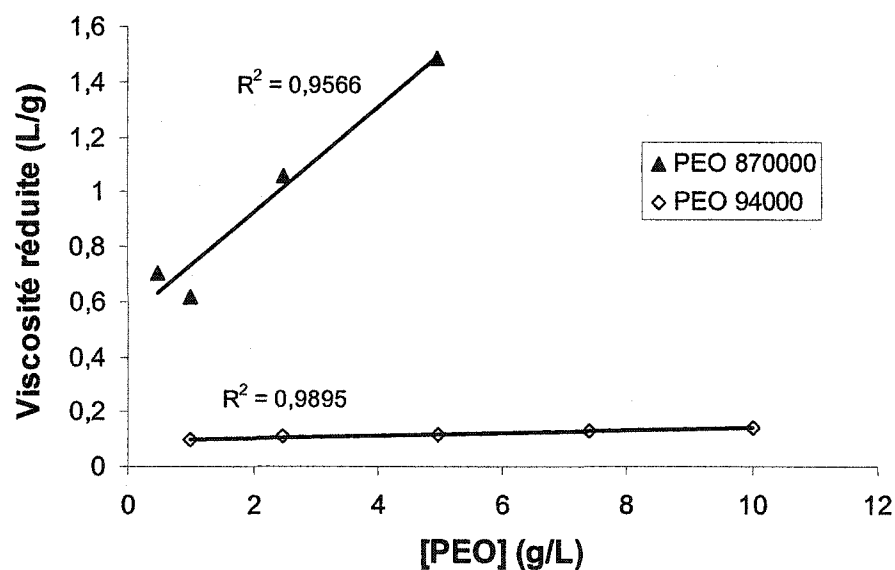


Figure 6-10 : Viscosités capillaires de l'oxyde de polyéthylène (PEO) pour différentes masses molaires.

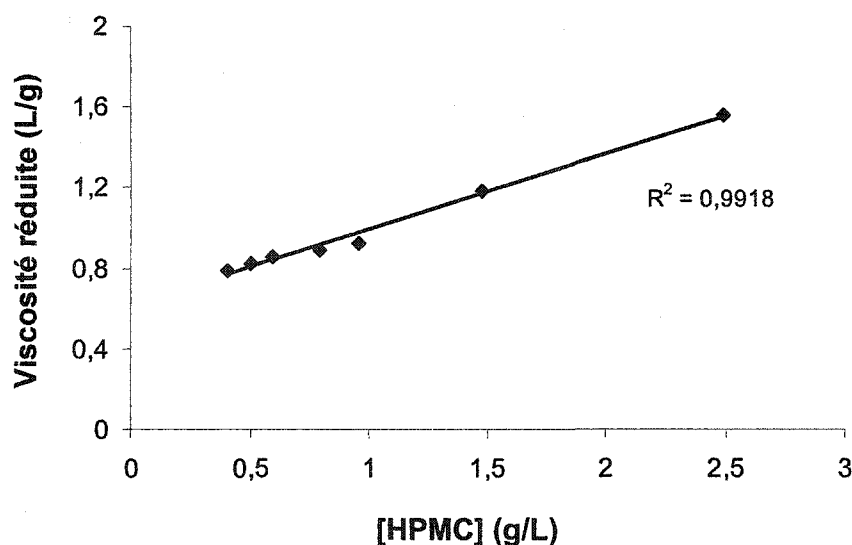


Figure 6-11 : Viscosités capillaires de l'hydroxypropylméthylcellulose (HPMC).

Des mesures de chromatographie à exclusion de taille (GPC) ont été réalisées afin de déterminer la masse molaire en masse et en nombre du PVA. Ces valeurs sont très proches de celles déterminées par viscosimétrie en utilisant la relation semi – empirique de Mark – Houwink. Les mesures réalisées sur le PVA, donnent une masse molaire de 98000 g/mol par GPC, contre 107000 g/mol par viscosité capillaire, soit une erreur relative de l'ordre de 8 %. Par GPC, le PVA possède une M_w de 98000 g/mol et une M_n de 78000 g/mol , soit un indice de polydispersité de l'ordre de 1.25.

6.3.3 Détermination du rayon de giration des polymères (R_G).

Les rayons de giration des polymères sont déduits des mesures de viscosité intrinsèque et calculés en utilisant l'équation 2-11 où la masse molaire est déterminée par la même technique.

Les valeurs des rayons de giration des différents polymères sont exprimées dans le Tableau 6-3.

6.3.4 Détermination de la concentration critique de recouvrement (c^*).

La concentration (c^*) est déterminée à partir des rayons de giration et des masses molaires mesurés par viscosimétrie en utilisant l'équation 2-13. Cette concentration critique de recouvrement correspond à la concentration critique de transition entre une solution diluée et une solution semi diluée (2.2.3).

Les valeurs de ces concentrations seuils sont exprimées dans le Tableau 6-3.

6.3.5 Bilan des valeurs caractéristiques mesurées par viscosimétrie.

Le tableau 6-3 regroupe les valeurs de masse molaire, de rayon de giration, de c^* ainsi que les paramètres de Mark-Houwink et les viscosités intrinsèques mesurées.

	$[\eta]$ (L/g)	$k.10^3$ (cm ³ /g)	a	M_w (g/mol)	R_g (nm)	c^* (g/L)
PVA 100 kM	0.0984	300	0.5 (25°C)	107000	15	11.8
PVA 18 kM	0.0389	300	0.5 (25°C)	17000	6	30
PEO 1000 kM	0.5371	12.5	0.78 (30°C)	871000	54	2.2
PEO 100 kM	0.0946	12.5	0.78 (30°C)	94000	14.5	12.3
HPMC	0.6199	360	0.53 (30°C)	1275000	64.5	1.9

Tableau 6-3 : Tableau récapitulatif des caractéristiques physico-chimiques des différents polymères et des facteurs permettant de les déterminer.

6.3.6 Détermination de la masse molaire des chaînes élastiques (M_c).

La masse molaire des chaînes élastiques M_c correspond à la masse moléculaire moyenne en nombre des chaînes linéaires dont les extrémités aboutissent à deux points de réticulation. Cette masse molaire (M_c) est directement reliée à la densité de réticulation, c'est-à-dire au nombre de nœuds formés par le polymère.

Seul le PVA présentant des propriétés filmogène intéressante, cette grandeur a été déterminée uniquement sur le PVA de $M_w=107000$. Elle est déduite des mesures de gonflements (5.11). La masse molaire des chaînes élastiques mesurée par cette méthode est égale à 7400 g/mol . Cela signifie alors qu'il y a environ *170 monomères de 44 g/mol* entre deux points de réticulation de la chaîne PVA.

6.3.7 Détermination du paramètre d'interaction polymère/solvant de Flory-Huggins (χ).

Le paramètre d'interaction polymère/solvant de Flory - Huggins exprime les interactions moléculaires entre le polymère et le solvant que l'on n'a d'ailleurs pas dans le cas de solutions idéales puisque ce paramètre tendra vers 0 (2.2.2.1). Ce paramètre de Flory - Huggins, est directement lié à la valeur du second coefficient du Viriel (B), caractéristique de la non - idéalité du système, et les deux sont reliés l'un à l'autre par l'équation 2-8, où le volume molaire de l'eau est de $18000 \text{ cm}^3/\text{mol}$ et le volume spécifique du PVA est de $0.766 \text{ cm}^3/\text{g}$.

Le deuxième coefficient du Viriel est déterminé par des mesures de compression osmotique (5.6) en prenant la valeur de la pente de la courbe $(\Pi/RTc) = f(c)$, où c est la concentration du polymère.

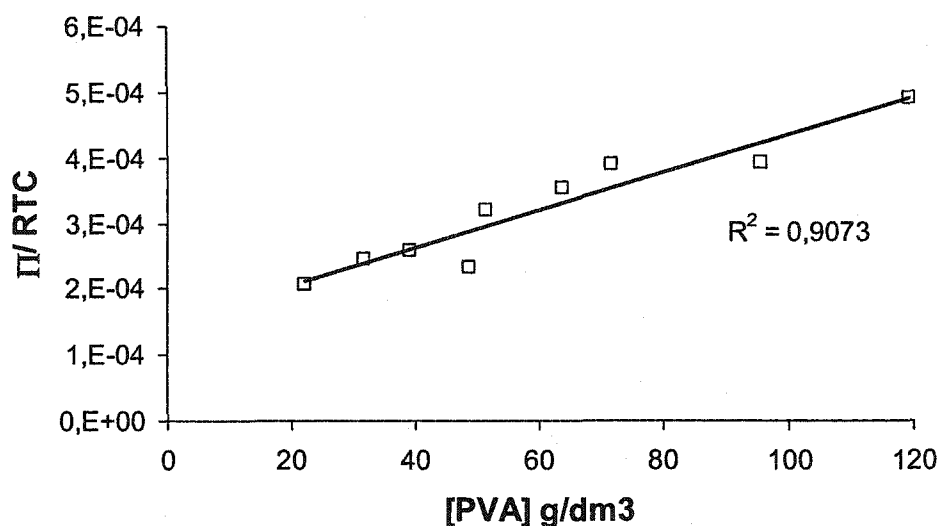


Figure 6-12 : Compression osmotique du PVA 107 kg/mol par le Dextran.

L'expérience est réalisée à une concentration de PVA de 50 g/L, supérieure à la concentration critique de recouvrement (c^*), égale à 11 g/L, on se trouve en milieu semi-dilué, et la masse molaire mesurée correspond à la masse molaire des chaînes élastiques (M_c). Tous les résultats sont d'ailleurs présentés dans le tableau ci-dessous :

Le paramètre d'interaction polymère - solvant de Flory - Huggins (χ) est calculé en utilisant l'équation 2-8 où (V_1) est le volume molaire du solvant.

Les paramètres d'interaction des autres polymères sont calculés à partir des valeurs de B données par la littérature [150].

Polymère	M_w	R_g (nm)	B	χ
PVA	107 000	15	$2.86.10^{-9}$	0.499
PVA	17 000	6	//	0.50
PEO	870 000	54	3.10^{-3}	0,44
PEO	94 000	14.5	$1.16.10^{-2}$	0.30
HPMC	1 275 000	64.5	//	0,46

Tableau 6-4 : Résultats obtenus par compression osmotique.

Pour le PVA, le second coefficient du Viriel (B) étant proche de zéro ($2.86.10^{-9}$) et par conséquent, χ étant proche de 0.5 (0.499), cela signifie que l'on est proche de l'idéalité. Le polymère se trouve dans des conditions de solvant (θ). Les interactions monomères - monomères et monomères - solvant sont équivalentes, c'est-à-dire que le PVA dans l'eau a autant d'affinité pour lui-même que pour l'eau. La qualité du solvant ne joue pas de rôle prépondérant dans la conformation du polymère. D'ailleurs, la valeur du paramètre d'interaction polymère - solvant déterminé par compression osmotique (0.499) est en accord avec les valeurs rapportées dans la littérature, où ce paramètre est égal à 0.494 en milieu semi dilué [150] [152]. Dans le même ordre d'idée, la valeur de la masse molaire des chaînes élastiques (M_c) pour le PVA déterminée par regonflements (7400 g/mol), est du même ordre de grandeur que la mesure déduite des compressions osmotiques (6780 g/mol).

Pour le PEO $M_w=94\ 000$, le second coefficient est beaucoup moins proche de zéro et le paramètre d'interaction polymère - solvant est de 0.30 [153] [154]. Dans ces conditions, l'eau est un bon solvant pour le PEO, et les interactions polymère - solvant sont plus favorables que les interactions polymère - polymère, ce qui signifie que le polymère a plus d'affinité pour le solvant que pour lui-même. Pour le PEO $M_w=870\ 000$, le paramètre d'interaction est un peu plus élevé, et le polymère a alors un peu moins d'affinité pour l'eau.

6.4 Interactions polymères – silices modèles en solution diluée.

Afin de bien comprendre les interactions entre les polymères et les silices poreuses, utilisées comme agents de rétention d'encre, il faut s'intéresser dans un premier temps aux interactions entre les polymères et des silices modèles, monodisperses, sphériques et mesurant 13.5 nm de rayon.

Les isothermes d'adsorption permettent de mesurer la quantité de polymère adsorbée à la surface des silices. Cette quantité adsorbée peut soit être définie en nombre de segments de polymère, soit en masse de polymère par unité de surface de silice en fonction de la chimie de surface des silices (pH), de la nature des interactions silice - polymère (différents polymères) et des masses molaires.

6.4.1 Isothermes d'adsorption des PVA.

L'adsorption du PVA de $M_w=107\,000$ sur les silices nanométriques modèles S47 a été réalisée à trois pH. Les résultats, exprimés en nombre de segments par nm^2 de surface de silice sont donnés la Figure 6-13.

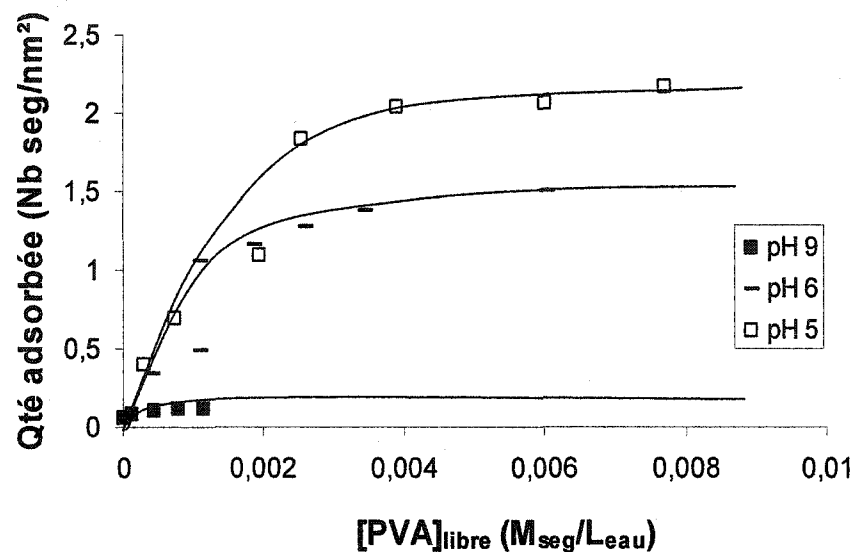


Figure 6-13 : Isothermes d'adsorption de PVA 107 kg/mol sur la silice nanométrique S47 selon le pH.

Les résultats montrent que les plateaux des isothermes sont fortement dépendants du pH des expériences. Ces derniers sont très faibles à pH basique.

Pour appréhender la nature des forces d'interaction mises en jeu dans les processus d'adsorption, l'étude a été complétée par la détermination des isothermes d'adsorption de deux PVA de masses molaires différentes à pH 5. Les courbes obtenues pour un PVA de $M_w=107\,000$ et de $M_w=17\,000$ sont présentées sur la Figure 6-14. Il apparaît que la masse molaire est un paramètre déterminant. En effet, comme la montre la Figure 6-14, le plateau de l'isotherme décroît très rapidement avec la masse molaire.

D'autre part, la pente à l'origine qui traduit l'affinité du polymère pour la surface des silices (énergie libre d'adsorption), est beaucoup plus importante pour les fortes masses molaires. Cette différence de pente est due à la différence de perte d'entropie d'une masse molaire à l'autre.

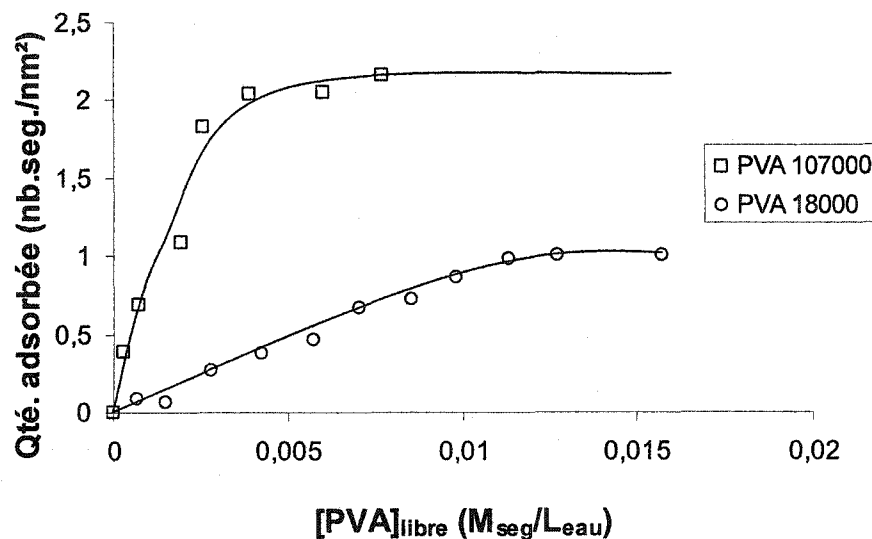


Figure 6-14 : Isothermes d'adsorption de PVA sur la silice nanométrique S47 à pH 5 selon la masse molaire du PVA.

6.4.2 Isothermes d'adsorption des PEO.

Les isothermes d'adsorption de deux PEO ($M_w=94\ 000$ et $M_w=870\ 000$) sur une silice S47 à pH 9 sont données sur la Figure 6-15.

Comme pour le PVA, le plateau des isothermes est fortement dépendant des masses molaires des PEO. La valeur au plateau, représentant la densité de surface à saturation est de $12\ segments/nm^2$, pour le PEO ($M_w=870\ 000$) à pH 9, soit $0.87\ mg/m^2$. Ces résultats sont identiques à ceux déterminés dans d'autres études ($0.8\ mg/m^2$) et largement relatés dans la littérature [64] [163] [155].

Il apparaît également que la pente à l'origine, est plus importante pour les plus grosses masses molaires. De plus, pour une même masse molaire, et un même pH, cette pente est plus importante que celle des PVA, ce qui laisse supposer que le PEO a beaucoup plus d'affinité pour la surface des silices que le PVA.

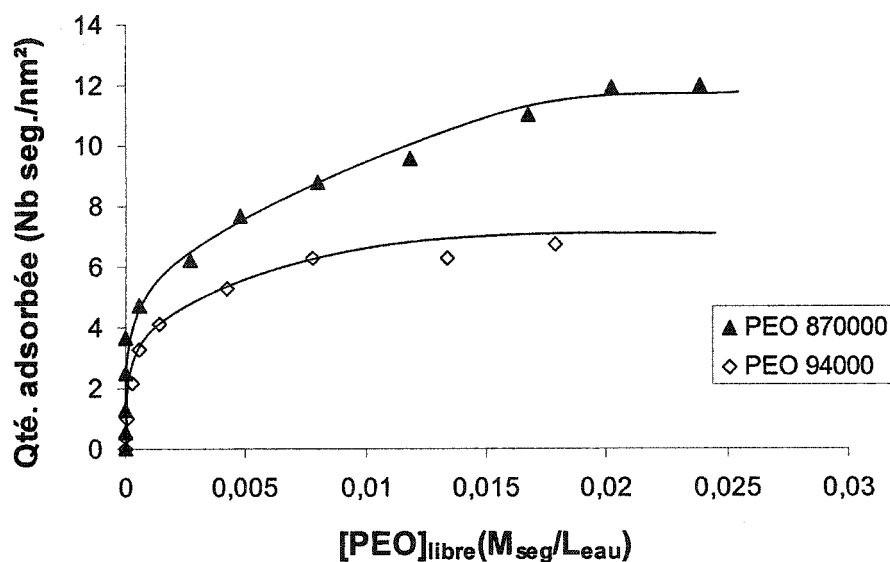


Figure 6-15 : Isothermes d'adsorption de PEO sur la silice nanométrique S47 à pH 9 selon la masse molaire de PEO.

6.4.3 Isothermes d'adsorption des HPMC.

Des mesures d'isotherme d'adsorption ont été réalisées sur un HPMC de $M_w=1275000$ à pH 9 (Figure 6-16). La quantité de HPMC adsorbée est faible malgré l'importance de la masse molaire. La comparaison des pentes à l'origine représentative de l'énergie libre d'adsorption, des HPMC et des PVA montre que l'affinité des HPMC pour la surface de la silice est du même ordre de grandeur que celles des PVA. En effet, pour une masse molaire 10 fois plus importante, la pente de la courbe à l'origine du HPMC est également 10 fois plus importante que le PVA.

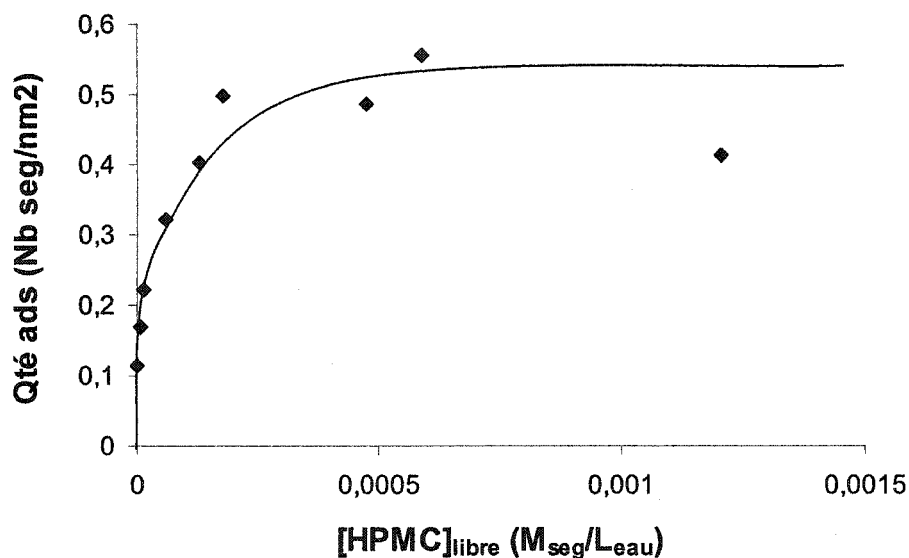


Figure 6-16 : Isotherme d'adsorption de HPMC sur la silice nanométrique S47 à pH 9.

6.4.4 Interprétation et mécanisme d'adsorption.

Dans les systèmes étudiés, la taille des silices est de même ordre de grandeur que les rayons de giration des polymères. L'adsorption du polymère à l'interface, ne peut pas être décrite de façon simple en terme de « trains », « loops » et « tails ». Ce type d'adsorption est limité aux surfaces de faible courbure. Dans le cas des silices colloïdales, la courbure des surfaces est trop importante et entraîne une déformation très conséquente du polymère adsorbé. La perte d'entropie qui en résulte doit être compensée par l'augmentation du nombre de contacts à la surface. Dans notre cas, l'adsorption peut être considérée indifféremment comme une adsorption de polymère sur les silices ou de silice sur les polymères.

Si on peut supposer que l'adsorption est essentiellement due à la formation de liaisons hydrogènes entre les groupement $-OH$ de surface des silices d'une part et les groupement alcool ou éther des polymères d'autre part, [11] [13] [155] il est nécessaire de prendre en compte les interactions polymère/solvant (χ), la flexibilité de la chaîne ou encore son degré de liberté (entropie). L'adsorption peut également être due aux interactions hydrophobes entre le groupement siloxane de la silice et les groupements éthylène des polymères, [30] [31] [32].

Afin de mettre en lumière les mécanismes d'adsorption des polymères sur les silices, nous avons présenté dans le Tableau 6-5, les différentes données mesurées en terme de nombre de segments fixés par unité de surface de silice et le nombre de chaînes de polymère fixées par particules de silice, que l'on compare avec le nombre de sites silanols présents et les paramètres d'interaction (χ), des différents polymères.

Polymères	Densité de silanols. (nm ⁻²)	Nb réactifs /chaîne	Γ (Nb. Seg/nm ²)	A	Nb chaîne/ silice
PVA 107 kg/mol pH 9	4.49	2434	0.15	220	0.16
PVA 107 kg/mol pH 6	4.95	2434	1.40	450	1
PVA 107 kg/mol pH 5	4.99	2434	2.1	680	2
PVA 17 kg/mol pH 5	4.99	388	1.1	80	6
PEO 870 kg/mol pH 9	4.49	19797	11	>12000	1
PEO 94 kg/mol pH 9	4.49	2138	6	12000	6
HPMC 1275 kg/mol pH 9	4.49	1361	0.5	1600	0,5

Tableau 6-5 : Valeurs caractéristiques de l'adsorption de polymères neutres à la surface des silices selon leur chimie de surface.

En comparant la quantité de PVA adsorbée à différents pH, nous pouvons remarquer que cette dernière n'est pas reliée de façon simple à la densité de sites silanols présent à la surface des silices, qui varie très peu entre pH 5 et pH 9 (Tableau 6-5). La quantité de PVA adsorbée augmente d'un facteur 15 entre pH 9 et 5 alors que la variation du

nombre de sites est inférieure à 10%. On remarque cependant que l'affinité entre le polymère et la silice est significativement diminuée par la présence de groupements silanols ionisés, dont la quantité augmente avec le pH, et qui conduisent à une diminution de l'adsorption [156] [157] [158] [159] [160]. La présence de ces groupements ionisés a un rôle déterminant sur l'organisation de l'eau adsorbée sur les silices amorphes. Une hypothèse plus réaliste supposerait que l'adsorption est le résultat des interactions dipolaires entre le polymère et les couches d'eau fixées sur les silices, dont la formation est favorisée par la présence de groupements silanols non ionisés capables de former des liaisons hydrogènes avec les molécules d'eau. De plus, une augmentation de pH augmente de façon drastique la charge électrique des silices, ce qui limite cette fois l'adsorption des silices sur les polymères (Figure 6-6).

La comparaison des quantités adsorbées à même pH, pour deux masses moléculaires différentes (PVA 107 et 17 kg/mol à pH 5 et PEO 870 et 94 kg/mol à pH 9) montre que les masses molaires des polymères ont un effet peu marqué sur les plateaux des isothermes : le plateau augmente d'un facteur 2 lorsque la masse molaire est multipliée par un facteur 10. Ce résultat est en accord avec ceux relatés dans la littérature, où pour des raisons entropiques, la valeur du plateau à saturation augmente avec la masse molaire [161]. En fait, le gain d'entropie obtenue, lorsque une molécule de solvant liée à la surface de la silice retourne en solution et est remplacée par un groupement du polymère, qui vient s'attacher à la surface de la particule est plus important que la légère perte d'entropie du polymère, due à la diminution du degré de liberté de sa chaîne. Dans ces conditions, l'énergie libre du système est négative, et l'adsorption est thermodynamiquement favorisée. D'ailleurs cela est d'autant plus vrai, que l'adsorption de polymère, à la surface des silices, s'accompagne par la formation d'une liaison hydrogène, induisant une augmentation de l'enthalpie du système. En considérant donc, que la force motrice à l'adsorption de polymère est de nature entropique, il devient facile de comprendre que l'énergie nécessaire pour substituer une molécule de solvant par un groupement polymérique à la surface de la particule ou pour former une liaison hydrogène, diminue avec l'augmentation de la taille du polymère

La différence la plus significative se situe au niveau des pentes à l'origine des isothermes, dont les valeurs sont directement reliées à l'affinité du polymère pour la

surface de la silice, c'est-à-dire à l'énergie libre d'adsorption [162]. Dans ce cas, l'augmentation de l'affinité (A) entre le polymère et la silice est proportionnelle à la masse molaire. Les résultats présentés dans le Tableau 6-5 montrent de même que l'affinité polymère – silice dépend très fortement de la nature des fonctions présentes sur le polymère. Il apparaît que les fonctions éther ($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$) du PEO qui développent de fortes interactions dipolaires avec l'eau ($\chi=0,290$), ont une affinité largement supérieure aux fonctions alcool ($-\text{OH}$) des PVA qui développent de faibles interactions avec l'eau ($\chi=0,499$). Dans le cas de ces deux polymères, à un même pH et pour une masse molaire du même ordre de grandeur ($M_w = 10^5 \text{ M}$), le PEO possède une beaucoup plus grande affinité pour la surface de silice que le PVA : $A_{PEO} = 12000$ et $A_{PVA} = 220$.

Dans le cas du HPMC, la quantité adsorbée est faible malgré l'importance de la masse molaire, mais cela est dû au fait que le motif répétitif est très gros (groupement tetrahydropyranne), rendant la chaîne du HPMC très peu flexible et très encombrante. Comme pour les autres polymères, cette adsorption s'effectue par des liaisons dipolaires par l'intermédiaire des groupements alcool et éther du HPMC [33].

Un modèle simple permettant d'appréhender l'adsorption de polymère de même taille que la silice sur des silices est de supposer la formation « d'agrégats » mixtes silice - polymère, pour lesquels le nombre de silices distribuées autour des polymères est régi par les interactions eau - polymère, polymère - silice et les répulsions silice - silice. Ce nombre est donné dans le Tableau 6-5 et un schéma des résultats de l'adsorption est décrit sur la Figure 6-17.

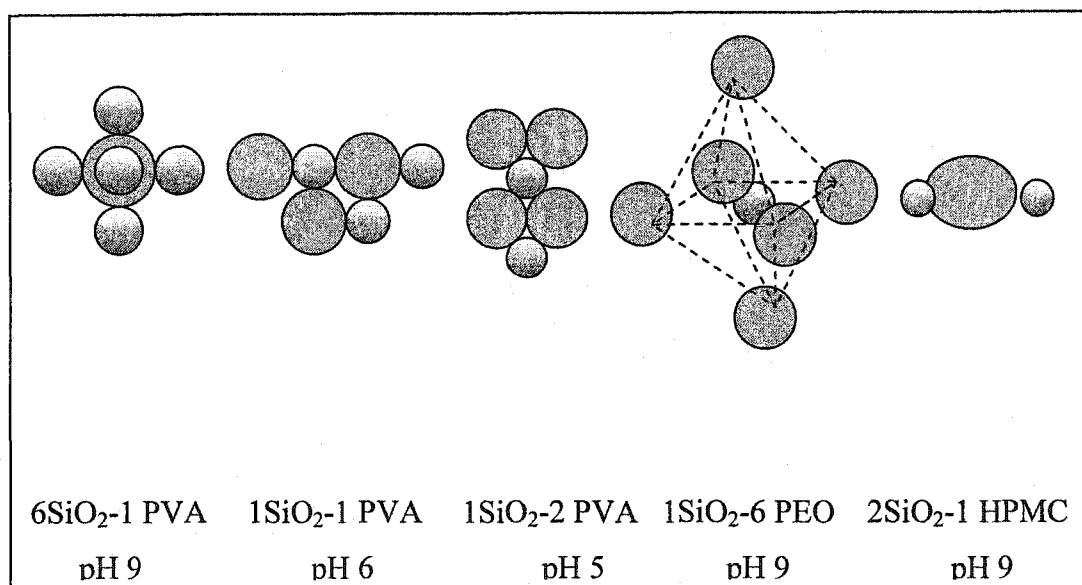


Figure 6-17 : Représentation schématique de l'adsorption selon les différents polymères.

6.4.5 Epaisseurs adsorbées.

Le résultat de l'adsorption de polymère sur des silices peut être modélisé par un agrégat composite sphérique silice/polymère de diamètre équivalent égale au diamètre des silices augmenté d'une épaisseur équivalente (δ), correspondant au polymère adsorbé. L'épaisseur adsorbée à la surface de particules de silices s'appuie sur des mesures de viscosité capillaire par la relation d'Einstein (équation 6-1). Toutefois cette relation est applicable uniquement dans le cas de suspensions diluées où les particules colloïdales sont sphériques. En fait l'adsorption de polymère à la surface des silices va augmenter la fraction volumique hydrodynamique des particules. Pour des sphères de silice recouvertes de polymère, l'équation 6-1 est applicable mais la fraction volumique ϕ des particules seules est remplacée par la fraction volumique hydrodynamique ϕ_1 des sphères de silice recouvertes de polymère.

L'épaisseur de polymère adsorbée est donnée par l'équation suivante [163] [164] [165], où R_H est le rayon hydrodynamique de la particule :

$$\phi = \phi_1 \left(1 + \frac{\delta}{R_H} \right)^3$$

Équation 6-11

Les résultats présentés dans le Tableau 6-6 sont en accord avec ceux d'autres études qui ont montrés que cette épaisseur augmentait avec la masse molaire du polymère (6.4.5). Pour un même pH, l'épaisseur de PVA adsorbée est de *10 nm* pour une masse molaire de *107 kg/mol* contre *6.5 nm* pour une masse molaire de *17 kg/mol*. Les résultats obtenus avec le PEO à pH 9 confirment le fait que l'épaisseur adsorbée augmente avec la masse molaire du polymère. Des études ont d'ailleurs été effectuées sur le PEO et ont permis de relier cette épaisseur à la masse molaire du polymère par la formule suivante [64] [28]:

$$\delta = a \left(\frac{M}{m} \right)^{0.53} \quad \text{Équation 6-12}$$

M représente la masse molaire du polymère et *m* la masse molaire d'un monomère et *a* la taille statistique d'une unité de chaîne, égale ici à *1.3 Angströms*. Les résultats obtenus par cette formule et ceux obtenus par viscosimétrie capillaire, sont du même ordre de grandeur. Pour le PEO à *94 kg/mol*, le résultat théorique est de *7.5 nm* contre *6 nm* lors de la mesure. Il faut bien noter que toutes ces mesures d'épaisseurs ont été réalisées juste avant la saturation de la surface pour éviter une trop grande influence des polymères libres en solution. En effet, dans le cas de surfaces saturées, les segments de polymères en solution en compétition avec ceux déjà adsorbés influenceront leurs tailles et leurs extensions autour de la particule par la pression qu'ils exerceront sur eux pour les expulser de la surface vers la solution [64] [51]. Les mesures d'épaisseurs sont donc réalisées en tenant compte de l'isotherme d'adsorption et en se plaçant dans des conditions, telles que les surfaces de silices soient proches de la saturation.

Les valeurs présentées dans le Tableau 6-6 présentent les résultats primordiaux de l'adsorption des différents polymères utilisés, à la surface des silices élémentaires, déterminées à partir des isothermes d'adsorption ou des mesures d'épaisseurs.

Polymères	Γ (Nb. Seg/nm ²)	δ (nm)	δ/R_g	$\varphi_S \cdot 10^{-20}$ (seg/mL)	φ_S / φ_B	A
PVA 107 kg/mol pH 5	2.1	10	0.65	1.092	0.94	660
PVA 17 kg/mol pH 5	1.1	6.5	1.08	1.086	0.15	80
PVA 107 kg/mol pH 9	0.15	5	0.33	0.22	0.51	220
PEO 870 kg/mol pH 9	11	18	0.33	2.089	1.41	>12000
PEO 94 kg/mol pH 9	6	6	0.41	6.621	1.08	12000
HPMC 1275 kg/mol pH 9	0.5	15	0.23	0.132	1.52	1600

Tableau 6-6 : Valeurs caractéristiques de l'adsorption de polymères neutres à la surface des silices nanométriques S47 selon les épaisseurs adsorbées.

La densité de surface à saturation du polymère (Γ), exprime la quantité maximale de polymère pouvant être adsorbée à la surface des particules, alors que la constante A traduit l'affinité du polymère pour la surface de la silice. L'épaisseur de polymère adsorbée (δ) à la surface des particules sphériques quant à elle, est assimilable à la portée de la répulsion stérique entre deux particules recouvertes de polymère. Le rapport entre cette valeur et le rayon de giration (δ/R_g) met en évidence le changement de conformation de la chaîne du polymère dont les mouvements sont plus restreints après adsorption à la surface des particules sphériques. Ce rapport est assimilable en quelques sortes à la déformation que subit la macromolécule pour s'adsorber sur les silices. La concentration de polymère dans la couche adsorbée à saturation (φ_S) permet de combiner la quantité maximale de polymère adsorbée à son épaisseur. Cette valeur exprime la quantité de segments de chaînes dans la couche adsorbée mais n'explicite en rien la protection stérique. Elle sera d'autant plus grande, lorsque une importante quantité de polymère adsorbée sera confinée dans un faible volume autour de la particule, c'est-à-

dire pour une faible épaisseur. Cette grandeur pourra en outre être comparée à la concentration de segments de chaîne encore présente en solution après adsorption. Le rapport de ces deux concentrations (ϕ_S / ϕ_B) exprime la répartition des segments de polymère entre la surface des silices et la solution, lorsque la surface de la particule est saturée.

Cependant, il faut noter qu'aucune relation n'existe entre ces différents paramètres, c'est-à-dire, qu'il n'existe pas, par exemple, de relation entre les valeurs des épaisseurs adsorbées et les valeurs des constantes d'affinité, et que ces paramètres évoluent plutôt, en fonction de la nature même du polymère, de sa masse molaire, ou du pH auquel sont réalisées les expériences. Pour un même polymère, ces valeurs varient alors d'un pH à l'autre, mettant en évidence, l'impact de la chimie de surface de la silice sur les interactions polymères – silices. De la même façon, ces valeurs évoluent d'un polymère à l'autre, même si les expériences sont réalisées à des pH identiques et pour des masses molaires équivalentes, mettant alors en évidence cette fois, la nature propre du polymère.

6.5 Structures des films composites polymères – silices modèles.

Les interactions en milieu liquide ont permis de quantifier les interactions entre les différents polymères et les silices élémentaires, en terme de quantités et d'épaisseurs adsorbées. Les interactions en milieu solide vont permettre de visualiser et d'expliquer les structures s'établissant entre les polymères et ces silices ou plus précisément l'arrangement structural de ces silices dans des matrices polymériques.

L'étude de ces interactions nécessite la fabrication de film mince, dont la fabrication est expliquée précédemment (5.8). Toutefois, il faut noter qu'aucune étude employant le PEO n'a pu être réalisée, en milieu solide, dans la mesure où ce dernier n'a aucune capacité filmogène.

6.5.1 Microscopie électronique à transmission.

L'acquisition d'images par MET, de films mixtes polymères – silices, permet la visualisation directe de l'arrangement structural de ces particules dans la matrice polymérique. Selon les conditions expérimentales, et les interactions entre le polymère et les silices qui en découlent, l'observation de ces images permet d'établir un lien direct

entre la variation des interactions et l'arrangement structural des particules élémentaires au sein du film mixte. Les images présentées sur la Figure 6-18, correspondent à des films mixtes PVA/S47 :

Image A : pH 5, $\phi_v=0.09$, 28 *kx*

Image B : pH 9, $\phi_v=0.09$, 18 *kx*

Image C : pH 5, $\phi_v=0.29$, 28 *kx*

Image D : pH 9, $\phi_v=0.29$, 8.9 *kx*

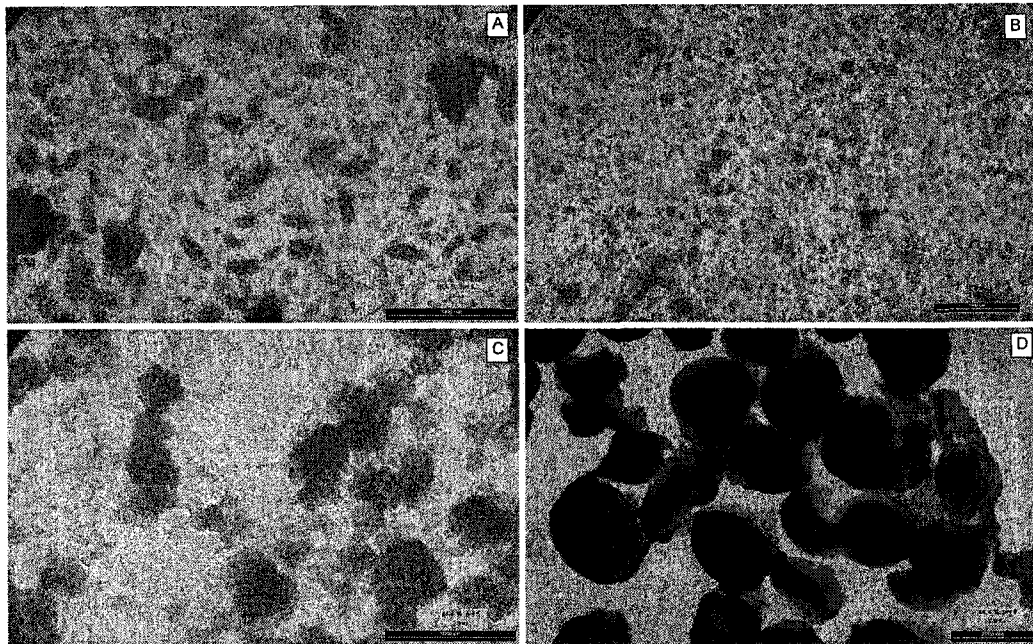


Figure 6-18 : Images MET de films mixtes PVA/S47 selon le pH et la fraction volumique en silice.

Les images MET des fractions volumiques minimales et maximales en silice dans le composite en fonction du pH, montrent clairement que les particules primaires se regroupent sous forme de clusters. Pour les faibles fractions volumiques, ces clusters ont une forme sphérique et une taille finie relativement similaires et ce quelque soit le pH (Figure 6-18 A et B). Par contre pour les fractions volumiques, les plus fortes, de l'ordre de 0.28, la forme des clusters dépend un peu plus du pH. A pH 5, les clusters ont plutôt une forme diffuse et semblent plutôt légèrement interconnectés, alors qu'à pH 9, ceux-ci sont denses, bien ordonnés et forment un réseau fortement interconnecté (Figure 6-18 D). Toutefois, pour les plus faibles fractions volumiques en silice de l'ordre de 0.09, il

n'y a pas de différences évidentes entre les structures à pH 5 et pH 9 (Figure 6-18 A et B), où des silices élémentaires sont relativement bien dispersées dans la matrice polymérique, même avec la présence de clusters. Par contre pour les fractions volumiques les plus fortes (0.29), outre la différence entre la forme des clusters, et leur arrangement, il y a, à pH 5 la présence de nombreuses particules élémentaires dispersées, alors qu'à pH 9, elles sont toutes sous forme de clusters.

Comme précédemment pour le PVA, les images MET permettent d'observer directement l'arrangement structural des différentes particules élémentaires au sein d'une matrice polymérique à base de HPMC. La Figure 6-19 représente la distribution de silices sphériques S47 dans une matrice HPMC pour des fractions volumiques en silices de 0.05 (Figure 6-19 A) et 0.28 (Figure 6-19 B).

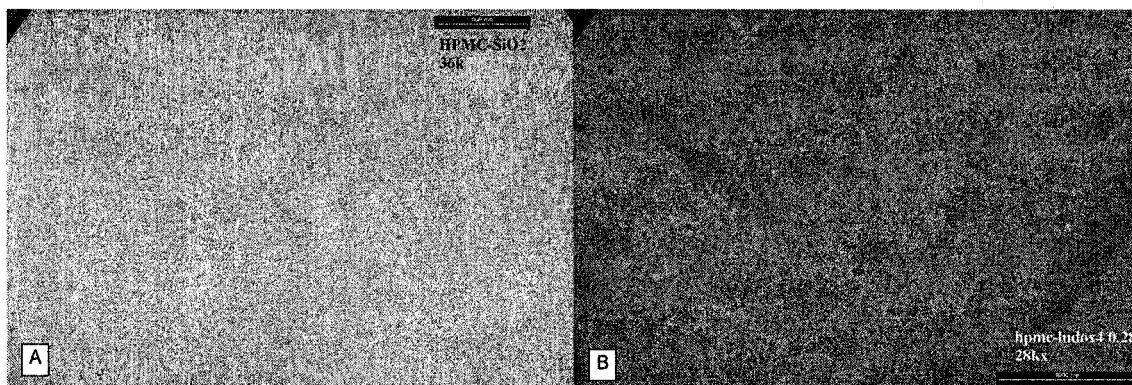


Figure 6-19 : Images MET de films mixtes HPMC/S47 à pH 9 pour des fractions volumiques de 0.05 (A, 36 kx) et 0.28 (B, 28 kx).

Les silices élémentaires S47, ont été dispersées dans une solution de HPMC à 10 g/L. L'image MET présentée ici pour une fraction volumique finale en silice de 0.05 dans le composite, met relativement bien en évidence la bonne dispersion des silices dans la matrice de polymère. Par contre, pour une fraction volumique de l'ordre de 0.28, les silices nanométriques ne sont plus clairement dispersées mais contrairement à une matrice de PVA à la même fraction volumique et au même pH (Figure 6-18 D), les silices élémentaires ne se regroupent pas sous formes de clusters denses et bien définis, et il n'y a pas de séparation de phases.

Pour finir, la Figure 6-20 représente la distribution de ces mêmes silices dans une matrice HPMC / PVA à pH 9, lorsque la fraction volumique en silice est de 0.05. Cette dernière expérience a été réalisée en mélangeant cette fois les liants PVA et HPMC. Les silices S47 ont été tout d'abord ajoutées à une solution de HPMC dans des proportions telles que le HPMC sature la surface des silices élémentaires. Une fois l'adsorption maximale atteinte, une solution de PVA est ajoutée à ce mélange, puis la formation du film est amorcée. L'image MET de ce mélange réalisé à pH 9, pour une fraction volumique en silice de 0.05 est présentée sur la Figure 6-20.

L'observation de celui-ci met en évidence l'amorce d'une agrégation des particules élémentaires et la formation de clusters. Pour de faibles fractions volumiques, ce mélange semble se rapprocher plus d'un film PVA, où les particules de silices commencent de s'agréger très rapidement, même pour de faibles fractions volumiques en silices, que d'un film HPMC, où toutes les silices élémentaires sont parfaitement dispersées dans la matrice. Mais contrairement, au cas d'une matrice de PVA seule, les silices élémentaires ne s'agrégent pas de façon aussi dense. D'après la Figure 6-20, les particules semblent se regrouper, sans forcément entrer en contact, les unes avec les autres. Les particules élémentaires ne forment donc pas des clusters denses et certaines restent parfaitement bien dispersées.

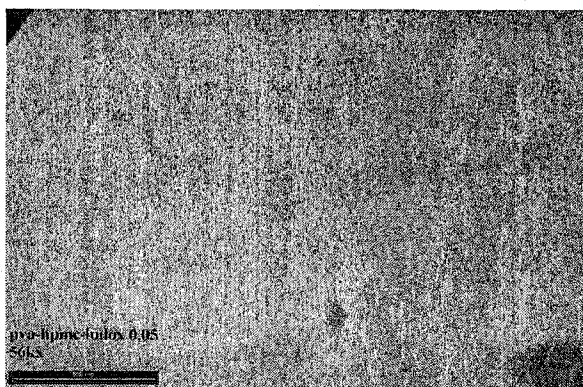


Figure 6-20 : Image MET de grossissement 56 kx d'un film mixte PVA/HPMC/S47 pour une fraction volumique de 0.05 en silice à pH 9.

6.5.2 Taux de gonflement.

Des mesures de regonflement sont réalisées, à pH 5 et 9, pour évaluer la capacité de prise d'eau du liant PVA, dont l'aptitude au regonflement dans le film est soumise aux restrictions structurales, induites par l'arrangement des silices élémentaires dans la matrice polymérique, dépendamment des interactions polymères – silices.

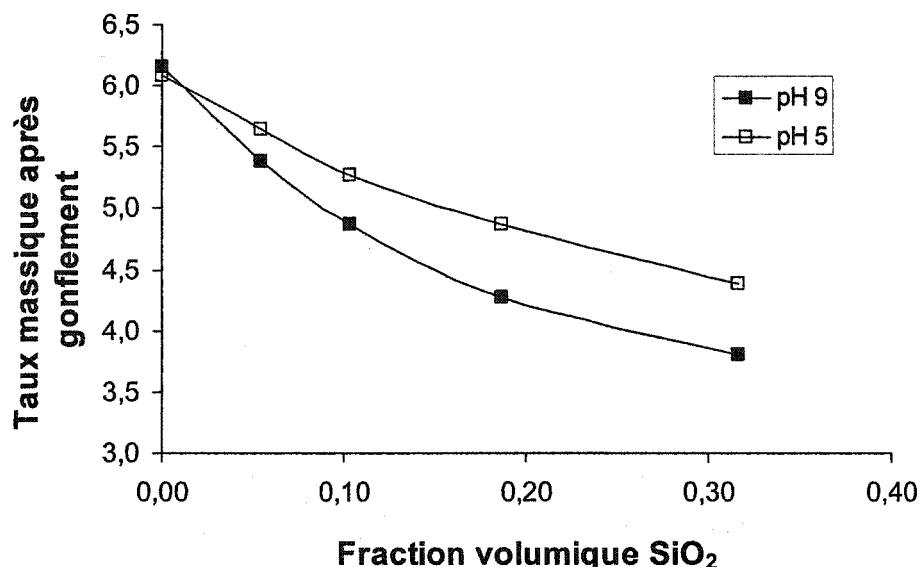


Figure 6-21 : Taux de gonflement massique des mélanges PVA-S47 en fonction de la fraction volumique en silice dans le film mince selon le pH.

Quelque soit le pH, le taux de gonflement massique diminue avec l'augmentation de la fraction volumique en silice dans le mélange. Cette diminution qui varie selon le pH, indique clairement que la structure formée par les particules élémentaires à pH 9 restreint plus fortement la capacité de regonflement du polymère, comparativement à la structure formée à pH 5.

6.5.3 Diffusions de neutrons.

6.5.3.1 R appels théoriques.

Cette technique est utilisée pour caractériser la distribution moyenne et locale des particules de silice dans le composite, au même titre par exemple que la microscopie

électronique à transmission. Contrairement à la diffusion de rayons X ou de la lumière, la diffusion des neutrons est très peu sujette au problème de diffusion multiple. Par conséquent, des systèmes denses peuvent être étudiés par cette méthode. Les équations de base décrivant la diffusion des neutrons sont communes aux autres types de diffusion de rayonnement et permettent de séparer l'intensité de diffusion ($I(Q)$) en deux contributions; le facteur de forme ($P(Q)$) et le facteur de structure ($S(Q)$) [166]. Le facteur de forme tient compte de la forme des particules diffusantes et de leur surface sur l'intensité diffusée totale, tandis que le facteur de structure exprime la contribution de l'arrangement des particules entre elles [167]. L'équation générale les reliant est présentée par l'équation ci-dessous:

$$I(Q) \propto P(Q).S(Q) \quad \text{Équation 6-13}$$

Où $Q = 4\pi/\lambda \sin \theta$, est le module du vecteur de diffusion, λ est la longueur d'onde du faisceau incident, et θ est l'angle de diffusion [168].

Les résultats obtenus par diffusion de neutrons sont exprimés selon le modèle de Percus-Yevick, qui considère des particules de sphères dures, monodisperses et n'interagissant pas ensemble, c'est-à-dire considérées comme ayant une distribution de type liquide. Par ce modèle, le facteur de forme, qui correspond au pouvoir diffusant de la particule trouve une solution analytique simple [169] [170]:

$$P(Q) = \left[\frac{3(\sin QR - QR \cos QR)}{(QR)^3} \right]^2 \quad \text{Équation 6-14}$$

Dans ce cas le facteur de structure $S(Q)$, qui exprime la contribution de l'arrangement des particules entre elles admet une solution analytique générale où les seules variables sont la fraction volumique et le rayon de la sphère dure de la particule (R) [169] :

$$S(Q) = 1 + 4\pi n \int_0^\infty [g(r) - 1] r^2 \frac{\sin(Qr)}{Qr} dr \quad \text{Équation 6-15}$$

Ici n est le nombre de particules par unité de volume et $g(r)$ est une fonction de distribution radiale.

La solution analytique de l'expression du facteur de structure est fonction de la distance centre à centre (r) des sphères dures de fraction volumique (ϕ) qui est exprimée selon l'équation suivante :

$$r = 2R \left(\frac{\phi}{\phi_0} \right)^{-1/3} \quad \text{Équation 6-16}$$

Où ϕ_0 est la fraction volumique maximale pour un arrangement compact donné de sphères. Cette valeur sera par exemple égale à 0.74 dans le cas d'un arrangement hexagonal compact ou cubique faces centrées.

6.5.3.2 Diffusions sur les films mixtes à base de PVA.

Les mesures de diffusion de neutrons aux petits angles, réalisées sur les films mixtes polymères - silices permettent de caractériser l'agencement des particules de silices les unes par rapport aux autres, au sein d'une matrice polymérique. Les mesures de diffusion de neutrons sur les films mixtes sont représentées sur la Figure 6-22 en fonction de la fraction volumique moyenne de la silice dans le film.

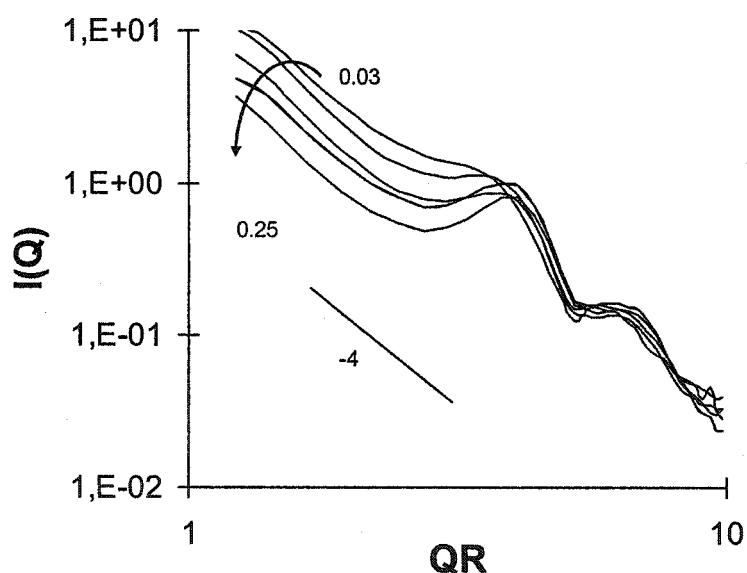


Figure 6-22 : Mesures de SANS réalisées sur des films secs PVA-S47 à pH 9 selon la fraction volumique en silice.

Quelque soit la fraction volumique en silice, les courbes de diffusions mettent clairement en évidence la présence de deux pics de corrélation, qui indique alors un arrangement très bien ordonné de particules sphériques. D'ailleurs, d'après la distance entre les deux pics de corrélation, la distance avec les deuxièmes voisins est deux fois plus grande qu'avec les plus proches voisins.

Selon la loi de Porod, des particules sphériques ayant une surface lisse admettent une pente de -4 dans une échelle logarithmique [171]. Pour de forts Q , et l'observation de petits objets, la pente des courbes de diffusion est bien de -4 , les particules élémentaires de silices sont donc bien sphériques, comme cela a été vérifiée et visualisée précédemment. Dans le même temps, pour de faibles valeurs de Q , et l'observation des gros objets, une pente de -4 indique la présence de larges et denses clusters sphériques (Figure 6-18 D), à l'intérieur de la matrice polymérique, où les particules élémentaires ne sont donc pas bien dispersées.

6.5.3.2.1 Applicabilité du modèle de Percus-Yevick.

Les courbes expérimentales sont modélisées par ce modèle qui considère des particules de sphères dures monodisperses et n'interagissant pas ensemble, considérées comme ayant une distribution de type liquide. Dans ce cas le facteur de structure $S(Q)$ (équation 6-15), qui exprime la contribution de l'arrangement des particules entre elles admet une solution analytique générale où les seules variables sont la fraction volumique et le rayon de la sphère dure de la particule (R) estimée à 13.5 nm . Par ce modèle le facteur de forme $P(Q)$ pour des sphères dures s'écrit selon l'équation 6-14.

Toutefois les courbes de diffusion doivent être modélisées en considérant deux échelles de taille, une à la taille des particules élémentaires (R) et une autre, à la taille des clusters (R_c). Le facteur de forme global est la somme des facteurs de forme pour les deux objets, soit pour les particules élémentaires et les clusters. D'ailleurs en vue d'améliorer la modélisation, la polydispersité en taille des clusters peut être prise en compte dans le calcul du facteur de forme. Le facteur de structure peut être calculé pour les deux objets. Le modèle global est applicable aux courbes expérimentales tant que les rayons des clusters, des particules élémentaires et la fraction volumique du cluster dans la matrice

polymérique sont connus, et que l'on considère la fraction volumique des silices dans les clusters comme un paramètre ajustable.

Un exemple de modélisation est présenté sur la Figure 6-23 pour la structure présentée sur l'image MET de la Figure 6-18. Pour un cas particulier où le rayon de sphère dure des particules et du cluster sont respectivement égaux à 13.5 et 110 nm, lorsque la fraction volumique en silice dans le composite est de 0.05, la courbe modèle (trait plein) concorde parfaitement avec les résultats expérimentaux des pics de corrélation lorsque la fraction volumique en cluster dans la matrice polymérique est égale à 0.5.

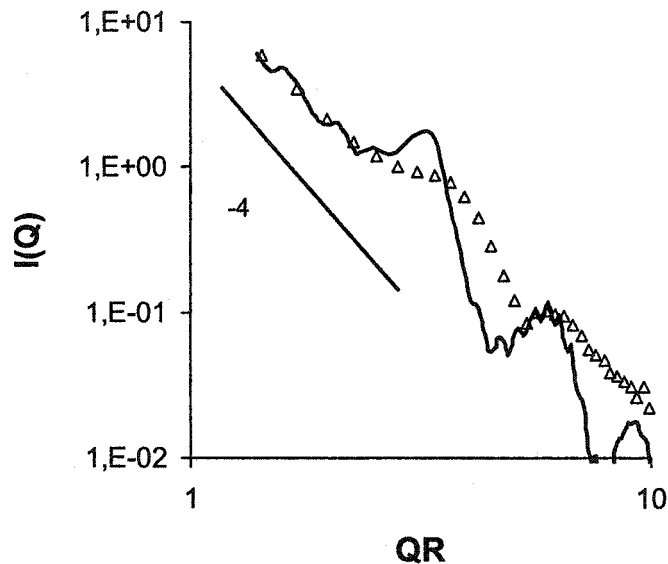


Figure 6-23 : Comparaison des résultats expérimentaux de SANS aux résultats théoriques calculés par le modèle de Percus – Yevick pour un film PVA/S47 de fraction volumique en silice de 0.05

6.5.3.2.2 Arrangement des particules élémentaires dans les clusters.

Le même traitement de données montre que la fraction volumique du cluster augmente avec la fraction volumique en silice jusqu'à atteindre la valeur maximale de 0.74, indiquant un arrangement hexagonal compact des particules élémentaires dans le cluster. Cette valeur est d'ailleurs atteinte pour une fraction volumique moyenne en

silice dans le composite de l'ordre de 0.25. L'augmentation de la fraction volumique moyenne en silice dans le composite conduit donc à la densification des clusters.

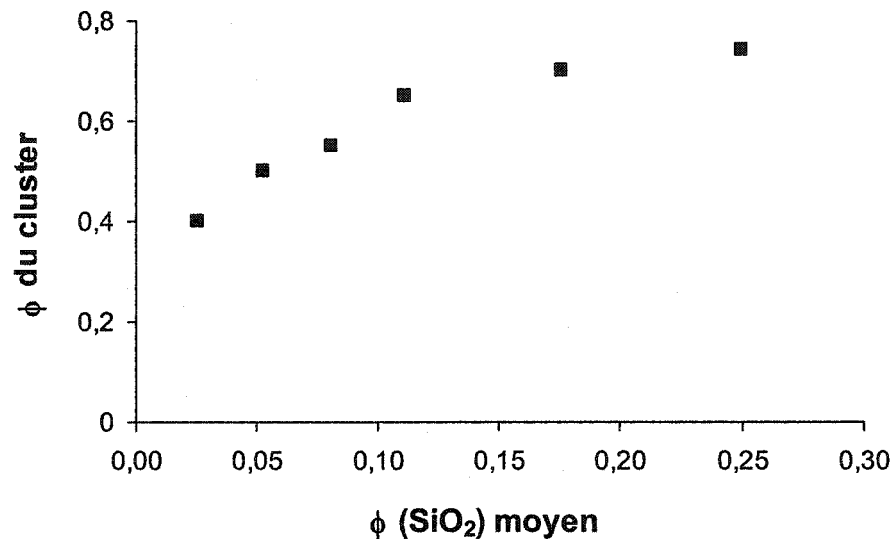


Figure 6-24 : Fraction volumique dans les clusters en fonction de la fraction volumique moyenne des silices dans le film.

6.5.3.2.3 Distances inter - particulières dans les clusters.

Considérant que les particules élémentaires sont sphériques, monodisperses et dans un arrangement hexagonal compact dans les clusters, la distance surface – surface (H) déterminée selon la position des pics de Bragg s'écrit [172]:

$$H = [(3/2)^{1/2} 2\pi/Q] - 2R \quad \text{Équation 6-17}$$

Les résultats présentés sur la Figure 6-25 montrent clairement une densification des clusters lorsque la fraction volumique en silice dans le film augmente. Les clusters atteignent une densité maximale, c'est-à-dire une distance surface-surface nulle pour une fraction volumique en silice de 0.25 comme indiquée sur la Figure 6-24. Cette valeur, indiquant que les particules élémentaires sont en contact à l'intérieur du cluster, correspond aussi à la valeur où l'arrangement des silices dans le cluster est optimal et sous forme hexagonal compact.

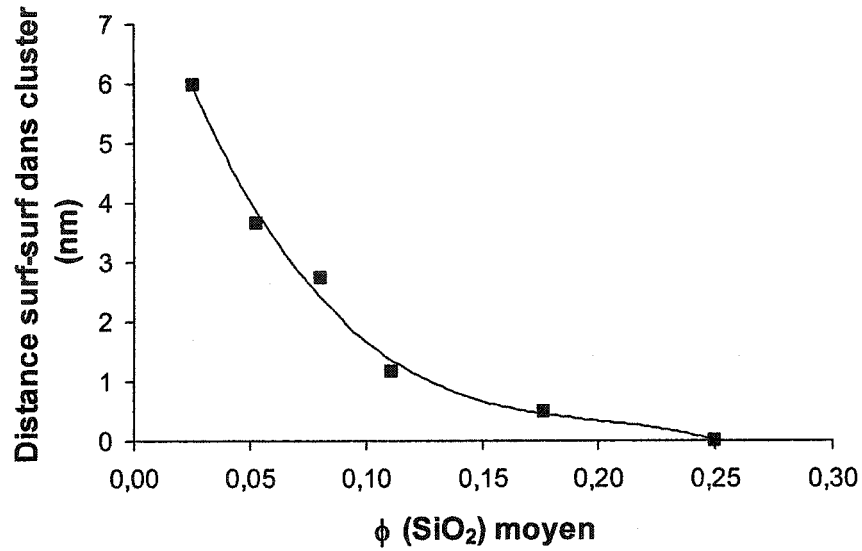


Figure 6-25 : Distances surface - surface à l'intérieur des clusters pour le pic de corrélation maximum de la Figure 6-22.

6.5.3.2.4 Tailles des clusters.

La taille des clusters peut être calculée à partir des courbes de diffusions. Selon la loi de Porod, la surface des objets peut être calculée dans les régions de pente -4.

D'après la Figure 6-22, la pente des courbes est de -4 pour les faibles Q , correspondant aux clusters, mais aussi pour les forts Q , correspondant aux particules élémentaires. Il est donc possible de calculer la surface de ces objets, et le rapport de leurs surfaces spécifiques s'écrit [172]:

$$\frac{S_c}{S_p} = \frac{[I(Q)Q^4]_p \rho_p V_c}{[I(Q)Q^4]_c \rho_c V_p} \quad \text{Équation 6-18}$$

V_p et ρ_p sont respectivement le volume et la densité des particules primaires alors que V_c et ρ_c sont ceux des clusters. Puisque le rapport S_c/V_c est proportionnel au diamètre du cluster d_c . Ce dernier s'écrit de la façon suivante :

$$\frac{d_c}{2R} = \frac{[I(Q)Q^4]_p \rho_c}{[I(Q)Q^4]_c \rho_p} \quad \text{Équation 6-19}$$

La taille du cluster à différentes fractions volumiques en silice est déterminée des courbes de diffusions lorsque un profil en Q^{-4} est observé.

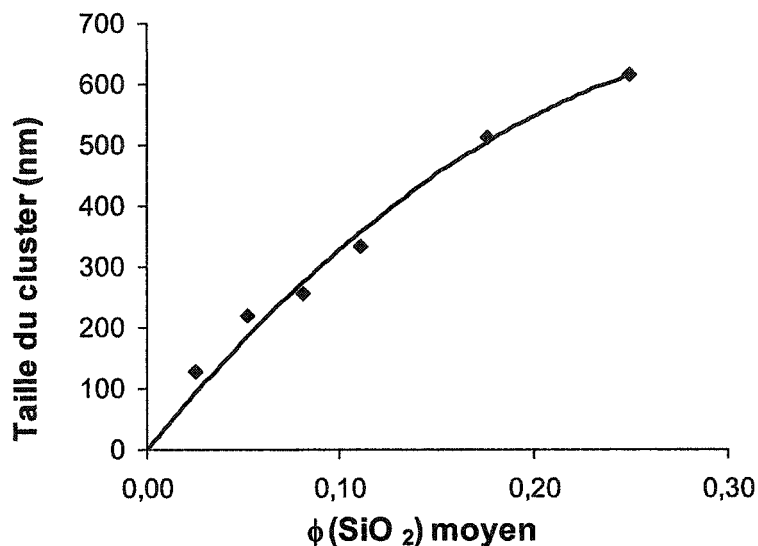


Figure 6-26 : Taille du cluster en fonction de la fraction volumique moyenne des silices dans le film.

Comme pour les résultats précédents, l'augmentation de la fraction volumique des silices élémentaires dans le composite conduit à la densification du cluster et à la diminution des distances surface – surface, ou plus précisément ici, à l'augmentation de sa taille. En fait, plus la fraction volumique en particules élémentaires dans le composite augmente, et plus celles-ci ont tendance à se regrouper ensemble et à grossir les clusters déjà existants, d'où la densification des clusters, observée par différents résultats.

6.5.3.2.5 Effets de paramètres cinétiques sur la formation des clusters.

Afin de bien comprendre, l'effet de la cinétique de séchage par évaporation du solvant sur la formation des clusters, des mesures de diffusions de neutrons à différents temps d'attente ont été menées sur des suspensions silice/PVA/eau à différentes fractions volumiques en silices et représentant les points critiques d'un film en formation.

Pour ces expériences, nous avons utilisé un PVA ($M_w=107000$) et un sol de silice de rayon 17 nm . Les fractions volumiques en silices sont ajustées par avance à différentes valeurs (0.03 , 0.09 et 0.15), par évaporation rapide du solvant (2 heures). Les spectres de neutrons sont réalisés sur ces suspensions après un temps d'attente de 9 heures et de 3 jours respectivement.

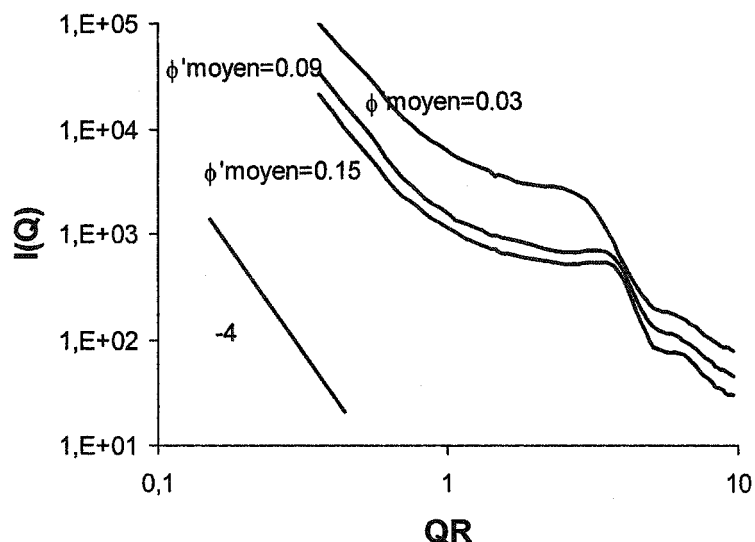


Figure 6-27 : Mesures de SANS réalisées sur des mélanges PVA-S47 à pH 9 selon la fraction volumique en silice après 9 heures d'attente.

Les résultats obtenus après 9 heures, montrent que les particules primaires de silices s'agrégent en clusters même en milieu dilué ; pour des fractions volumiques voisines à 0.03 .

En outre le déplacement du pic de corrélation principal en fonction des fractions volumiques en silice, indique que la densité des clusters dépend de la concentration en silice lors de l'agrégation.

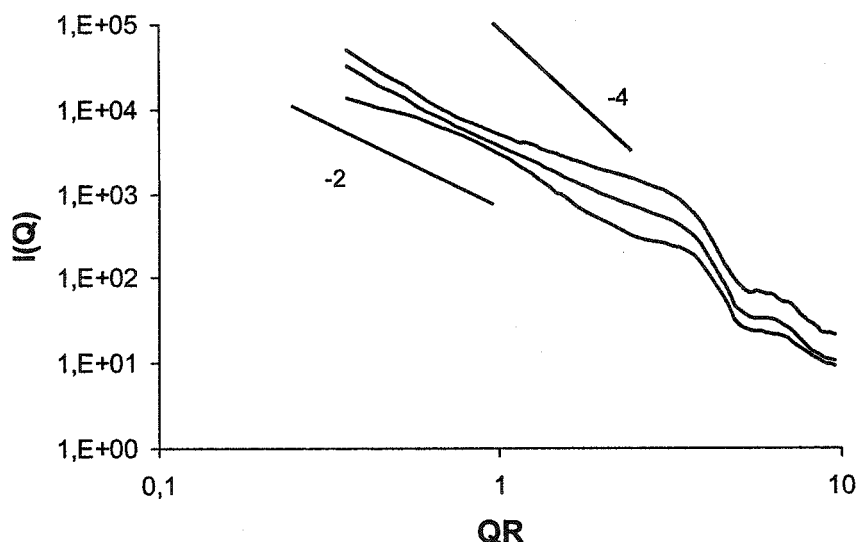


Figure 6-28 : Mesures de SANS réalisées sur des mélanges PVA-S47 à pH 9 selon la fraction volumique en silice après 3 jours d'attente.

Lorsque les mêmes suspensions sont testées après 3 jours d'attente, les courbes de diffusion de neutrons donnent des résultats différents. Pour de faibles Q , la pente n'est plus de -4 mais comprise entre -2 et -2.2 . Ce changement suppose que les clusters individuels formés d'un empilement dense de particules ne sont plus dispersés de façon homogène, mais se sont agrégés pour former des objets de dimension fractale voisine de 2, durant cette période de temps (3 jours).

6.5.3.3 Diffusions de neutrons avec les liants HPMC et HPMC/PVA.

De la même façon que pour les films à base de PVA, les diffusions de neutrons sont employées pour définir l'arrangement des silices modèles entre elles dans la matrice polymérique.

Les résultats obtenus pour les films HPMC sont très différents de ceux obtenus pour le PVA. En effet avec le PVA, les silices élémentaires S47, s'agrégent sous forme de clusters sphériques, ce qui, par diffusion de neutrons, conduit à une pente de -4 , pour les faibles Q .

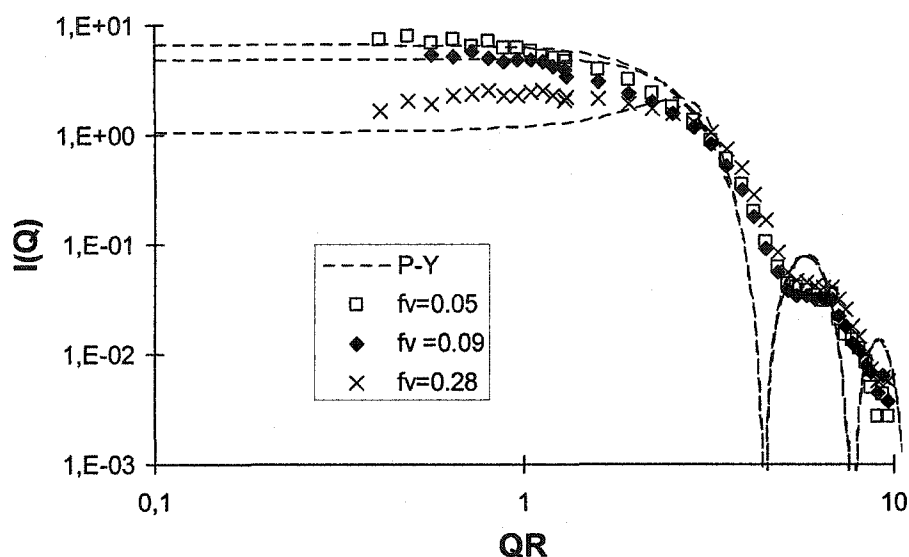


Figure 6-29 : Mesures de SANS réalisées sur des films secs HPMC - S47 à pH 9 selon la fraction volumique en silice.

Dans le cas du HPMC, les courbes de diffusion de neutrons peuvent être modélisées par un modèle de sphères dures de type Percus - Yevick en prenant comme rayon de sphère dure le rayon des silices. Ce résultat montre qu'aucun cluster sphérique n'est présent et que la silice est dispersée à l'état de particules primaires dans le composite. Ces résultats sont confirmés par les images de microscopie électronique à transmission (Figure 6-19) qui montre que les silices nanométriques S47 sont bien dispersées dans la matrice de polymère. Contrairement au PVA, le HPMC ne provoque pas de séparation de phase lors processus de séchage du composite.

Les mêmes expériences de diffusion de neutrons ont donc été réalisées sur les films PVA/HPMC/S47, et les résultats obtenus pour différentes fractions volumiques en silice, sont présentés sur la Figure 6-30.

Contrairement à la matrice polymérique formée uniquement de HPMC, dans le cas du composite mixte (PVA-HPMC-SiO₂) les courbes de neutrons sont similaires à celles du composite (PVA-SiO₂). Les silices nanométriques sphériques s'agrègent sous forme de clusters de la même manière que dans le cas d'une matrice exclusivement formée de PVA. Toutefois, dans ce cas précis, les distances interparticulaires sont légèrement plus

grandes que dans le cas d'une matrice de PVA seule. Ces résultats corrélient parfaitement les observations des images microscopiques où les particules se regroupent sans pour autant s'agréger en clusters denses.

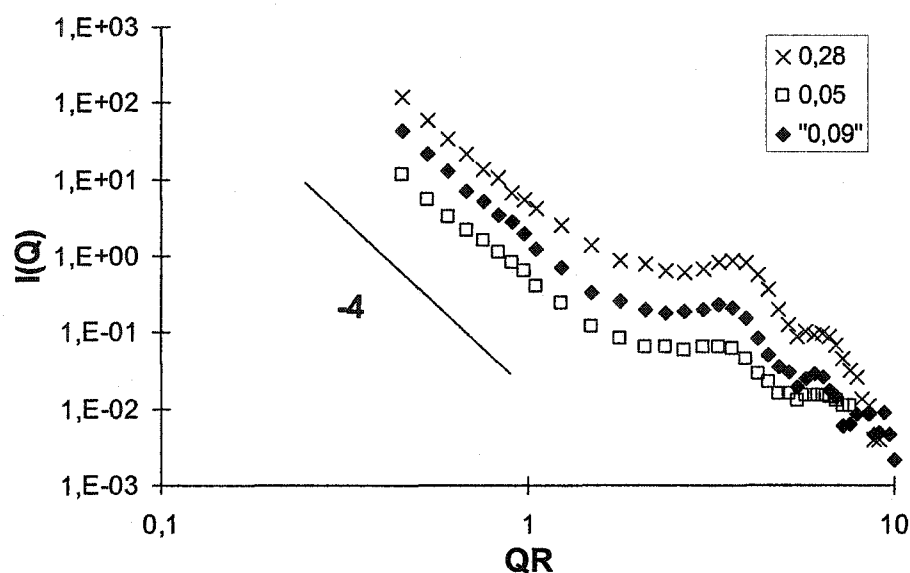


Figure 6-30 : Mesures de SANS réalisées sur des films secs PVA - HPMC - S47 à pH 9 selon la fraction volumique en silice.

Les résultats exprimant les fractions volumiques des silices dans les clusters selon la fraction volumique moyenne dans le composite, sont présentés dans le Tableau 6-7. Dans la matrice HPMC, les particules de silice restent sous forme d'entités propres bien distinctes, alors qu'elles s'agrégent sous forme de clusters plus ou moins denses dans les matrices à base de PVA et de PVA-HPMC.

ϕ_{moyen}	0.05	0.09	0.28
HPMC	0.05	0.09	0.28
PVA	0.50	0.60	0.74
HPMC / PVA	0.35	0.50	0.60

Tableau 6-7 : Fractions volumiques locales des silices dans les clusters selon la fraction volumique moyenne dans le composite.

6.5.4 Propriétés mécaniques des films composites.

Des expériences de tension – élongation sur des échantillons de films mixtes PVA-S47, HPMC/S47 et PVA/HPMC/S47 sont réalisées à différents pH et différentes fractions volumiques en silices. D'après ces courbes, la tension à charge maximale et l'élongation à la rupture sont déterminées puis tracées en fonction de la fraction volumique en silice dans le film mince. La vérification du modèle de Guth et Gold est également effectuée (équation 3-8) afin de mettre en évidence l'état de dispersion des silices élémentaires dans le liant.

6.5.4.1 Tests de tension – élongation.

Ces tests ont pour but d'exprimer l'impact de l'arrangement structural des silices nanométriques sur les propriétés mécaniques des films composites.

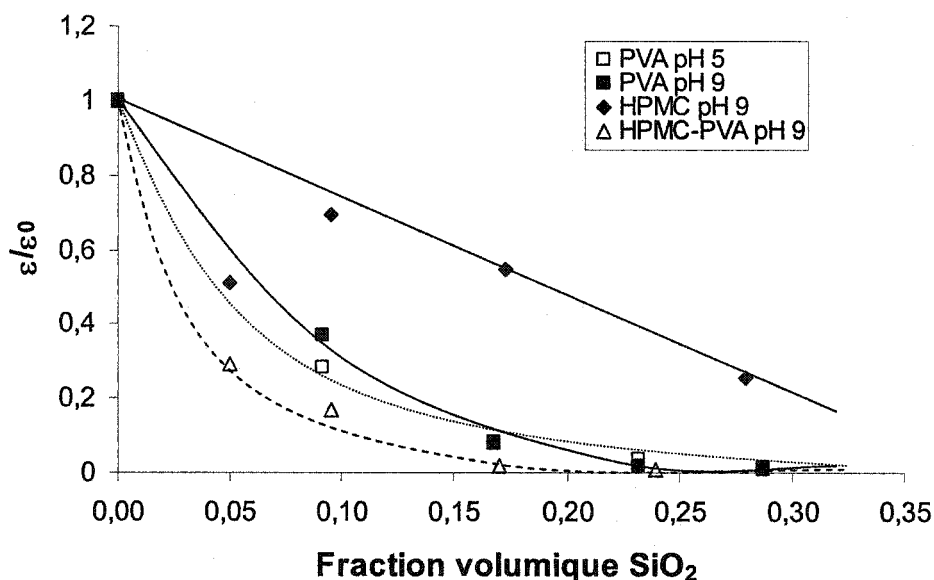


Figure 6-31 : Elongation relative à la rupture en fonction de la fraction volumique en silice dans le liant selon la nature de la matrice polymérique.

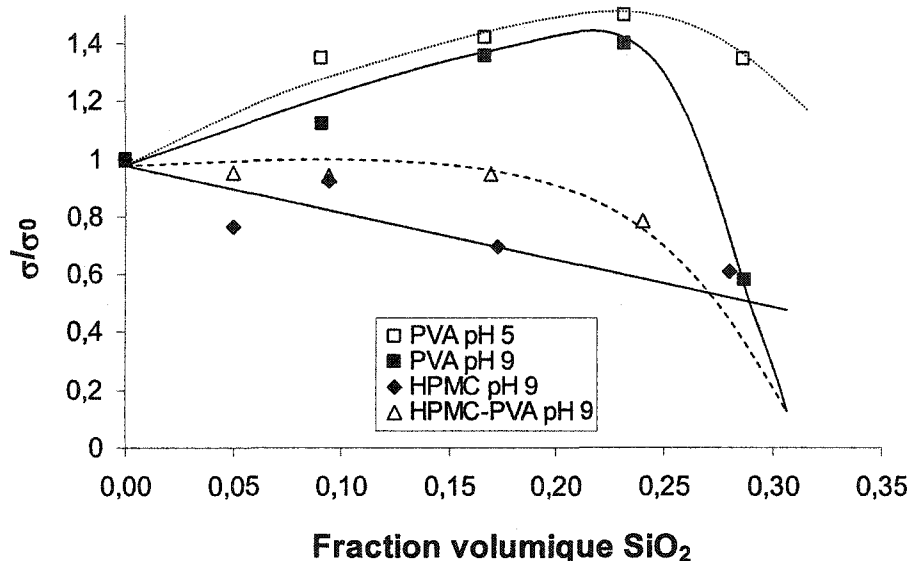


Figure 6-32 : Tension à charge maximale relative en fonction de la fraction volumique en silice dans le liant selon la nature de la matrice polymérique.

Dans le cas d'une matrice PVA, la tension à charge maximale augmente avec la fraction volumique en silice jusqu'à une valeur limite, environ égale à 0.1, se stabilise jusqu'à une fraction volumique de 0.25, puis diminue. Cette diminution est beaucoup plus importante dans le cas des mélanges à pH 9 qu'à pH 5. L'élongation à la rupture quant à elle, diminue avec l'augmentation de la fraction volumique en silice dans le film mince quel que soit le pH. Pour des fractions volumiques inférieures à 0.25, les films mixtes PVA-S47 sont plus résistants mais plus cassants. Au-delà d'une fraction volumique supérieure à 0.25, la tension à charge maximale des mélanges à pH 9, chute beaucoup plus rapidement que celle à pH 5.

La tension à charge maximale, des films HPMC/S47 diminue avec l'augmentation de la fraction volumique moyenne en silice dans le composite. L'ajout de silices nanométriques au sein de la matrice polymérique n'a alors aucun effet renforçant sur les propriétés mécaniques du composite, puisque l'addition de ces particules induit une tension à charge maximale plus faible que pour le polymère seul. Toutefois cette diminution monotone est douce, comparativement à la chute brutale observée à pH 9 pour le PVA, à partir d'une certaine fraction volumique en silice. Cela se confirme d'ailleurs avec l'observation de l'élongation à la rupture, qui diminue beaucoup moins

rapidement dans le cas du HPMC que du PVA. En effet pour une fraction volumique de l'ordre de 0.2, la diminution d'élongation est de l'ordre de 50 % par rapport au polymère seul dans le cas de HPMC, alors qu'elle est d'environ 85 % dans le cas du PVA. Néanmoins, il faut bien observer, que les valeurs d'élongation à la rupture relative dans le cas du HPMC sont plus importantes que dans le cas du PVA. D'ailleurs, en comparant les tensions à charge maximale et les élongations à la rupture, le HPMC est plus résistant mais beaucoup plus cassant que le PVA.

Les résultats obtenus avec la matrice PVA/HPMC ne s'apparentent pas complètement avec ceux du PVA seul, tout en y étant plus proche que les résultats obtenus pour une matrice exclusive de HPMC. L'élongation à la rupture est alors du même ordre de grandeur que celle du PVA mais décroît toutefois plus rapidement. En ce qui concerne la tension à charge maximale, il n'y a pas d'effet renforçant observé pour les plus faibles fractions volumiques, mais comme dans le cas de la matrice PVA, la valeur reste tout de même stable jusqu'à une fraction volumique de l'ordre de 0.25, où elle chute brutalement. Des similitudes apparaissent donc entre les propriétés mécaniques de films dont le liant est le PVA et ceux où il y a présence conjointe de HPMC et de PVA. Il faut tout de même noter, que dans ce dernier cas, la proportion de PVA est beaucoup plus importante que celle du HPMC, et ceci peut peut-être expliquer les similitudes avec la matrice de PVA.

Les modules représentés sur la Figure 6-33 sont calculés à partir de l'équation suivante [173]:

$$\sigma = \frac{E}{3} \left(\lambda - \frac{1}{\lambda^2} \right) \quad \text{Équation 6-20}$$

σ représente la tension et λ l'élongation, qui est égale à L/L_0 , où L et L_0 représentent respectivement les longueurs de l'échantillon avant et après étirement.

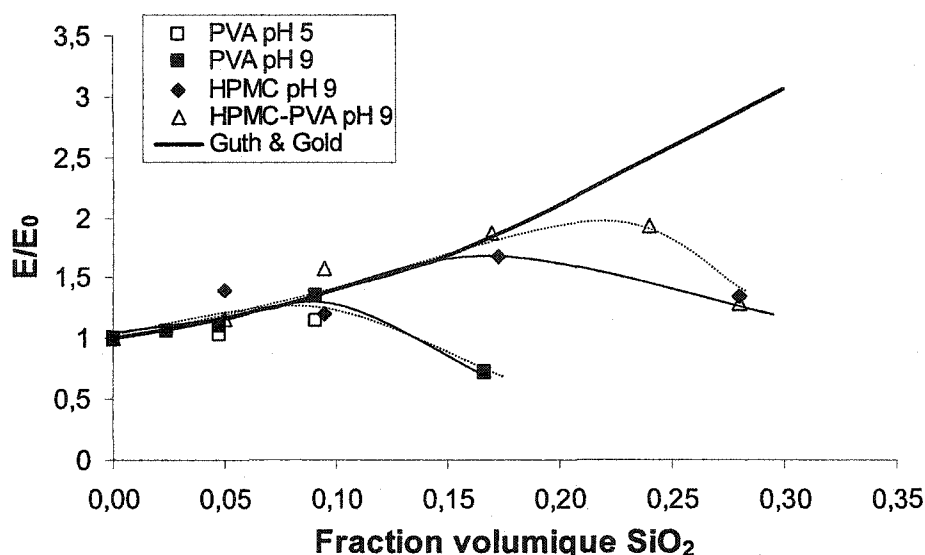


Figure 6-33 : Module d'élasticité relatif et comparaison au modèle de Guth & Gold.

Le modèle de Guth & Gold permet de définir l'état de dispersion d'objets plus ou moins gros dans un composite. En fait, dans ce cas précis, exprimer le module relatif d'un composite revient à exprimer le nombre d'objets dispersés dans le film en fonction de la fraction volumique de silice dans le film, à savoir si l'augmentation de cette fraction conduit ou non à l'augmentation du nombre d'objets dispersés au sein du film composite.

Pour le PVA, le module (E) calculé par l'équation 6-20 ne dépend pas du pH et suit assez bien le modèle de Guth et Gold (équation 3-8) pour les faibles fractions volumiques en silices. Par contre au-delà d'une fraction volumique de 0.1 en silice dans le composite, le module relatif calculé chute fortement en deçà des valeurs de la relation de Guth et Gold. Cela signifie alors que les particules ajoutées sont moins bien dispersées dans la matrice de polymère au-delà de cette valeur et que le nombre apparent de points de réticulation diminue lorsque la fraction volumique en silice devient trop importante, et reste néanmoins indépendante du pH. En clair, au fur et à mesure de l'ajout de nouvelles particules de silices dans une matrice PVA, celles-ci n'augmentent pas le nombre de nouveaux objets dispersés dans le composite mais viennent plutôt rejoindre et s'agréger avec ceux déjà présents dans la matrice. Toutefois, la déviation par

rapport au modèle de Guth et Gold, pour une fraction volumique en silice supérieure à 0.1, peut également s'expliquer en considérant que les objets deviennent alors déformables.

Pour le HPMC, le module d'élasticité relatif expérimental (E/E_0) concorde avec celui calculé par la relation de Guth & Gold (équation 3-8) pour des fractions volumiques en silice allant jusqu'à 0.16 environ. Cela signifie alors que les silices S47 ajoutées augmentent le nombre d'objets dispersés dans la matrice de HPMC jusqu'à une certaine fraction volumique limite, au-delà de laquelle, la quantité de silices dans le composite est tellement importante, que les particules ne sont plus considérées comme des objets bien dispersés, même si elles ne s'agregent pas sous formes de clusters, comme c'est le cas sur la Figure 6-19 B par exemple.

De la même façon, pour une matrice PVA/HPMC, les modules expérimentaux d'élasticité coïncident parfaitement avec ceux de la relation de Guth & Gold jusqu'à une fraction volumique en silice de l'ordre de 0.2, où le nombre d'objets, jusqu'alors bien dispersés dans le liant, ne va plus augmenter avec l'augmentation de la quantité de particules sphériques dans le composite.

Le nombre de silices élémentaires ou d'objets dispersés dans des matrices HPMC et PVA/HPMC apparaît donc plus important que dans des matrices uniquement formées de PVA, où l'augmentation de la fraction volumique en silice ne conduit pas à un accroissement du nombre d'objets dispersés dans le film composite, mais plutôt au grossissement des agrégats déjà formés, qui vont alors se densifier.

6.5.4.2 Microscopie électronique à balayage.

Des images de microscopie électronique à balayage ont été réalisées sur des films mixtes PVA-S47 avant et après étirement afin de visualiser le type de fracture ayant lieu lors des mesures de tension – élongation dans la zone de rupture du film composite.

Quelque soit le pH, la rupture est toujours d'ordre cohésive. Ce sont les clusters de silices qui brisent perpendiculairement à la contrainte. La matrice de polymère quant à elle, résiste mieux aux tests mécaniques et aucune rupture adhésive n'est observée, puisque aucune fissure n'apparaît autour des agrégats silices, ni aucune trace de propagation de fissure n'est observée sur les images MEB.

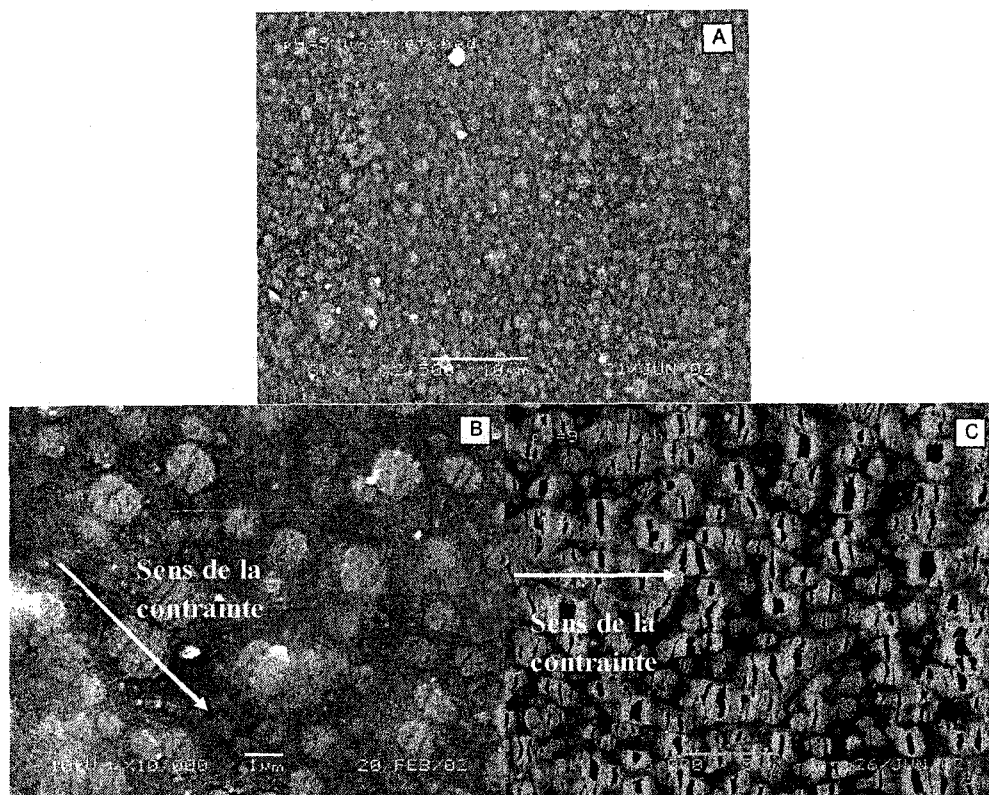


Figure 6-34 : Images MEB de films mixtes PVA/S47 de fractions volumiques 0.09 avant élongation (A), après élongation à pH 5 (B) et pH 9(C).

Ces images MEB montrent donc clairement que ce sont les clusters qui brisent sous la contrainte. Cela suppose alors que la plupart de la dissipation énergétique initiale a lieu avec les microfractures des clusters, qui sont à l'origine de la propagation de la fracture et de la rupture de la matrice de polymère.

6.6 Interactions polymères – agrégats poreux en milieu liquide.

Après avoir déterminées et quantifiées les interactions entre les polymères et les silices nanométriques modèles, les systèmes « réels », où sont employés des agrégats poreux de silices, utilisés comme agents de rétention d'encre, sont étudiés, afin de voir comment varient les interactions quand la structure des agrégats est prise en compte dans les interactions.

Pour chaque type de polymère et pour les mêmes conditions expérimentales, la quantité de polymère adsorbée sur les agrégats poreux sera comparée à la quantité adsorbée sur les silices modèles. En effet, sur les silices nanométriques, 100% de la surface des silices est considérée comme accessible pour les polymères, c'est la valeur de référence à laquelle, les quantités adsorbées sur les agrégats poreux seront comparées. Cette valeur de référence est présentée sur chaque isotherme d'adsorption en pointillés.

La relation d'Einstein n'étant pas applicable aux agrégats poreux, aucune mesure d'épaisseur ne sera effectuée sur ces derniers.

6.6.1 Avec le PVA.

L'adsorption de PVA à la surface des agrégats poreux est réalisée en faisant varier la masse molaire, c'est-à-dire la taille du polymère. Dans ces conditions, outre la variation de la structure propre de l'agrégat, la masse molaire du polymère est un paramètre également pris en compte pour déterminer les interactions entre le polymère et des agrégats poreux.

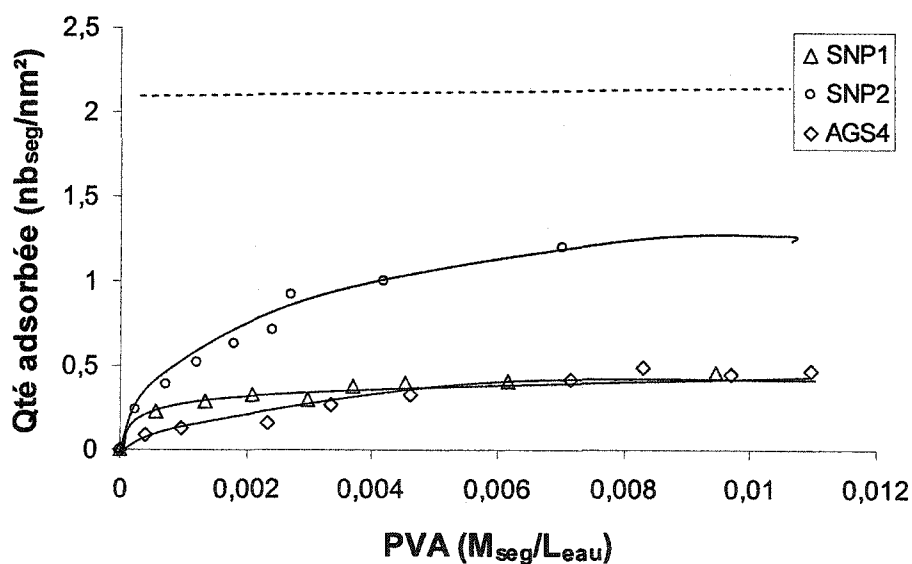


Figure 6-35 : Isothermes d'adsorption du PVA 107 kg/mol sur les agrégats poreux à pH 5.

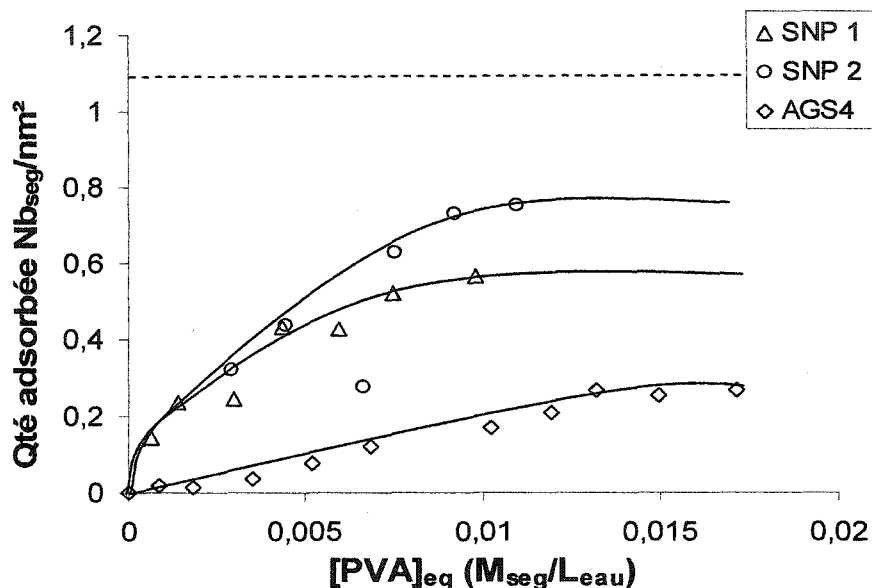


Figure 6-36 : Isothermes d'adsorption du PVA 17 kg/mol sur les agrégats poreux à pH 5.

Les quantités adsorbées sur les agrégats poreux sont toujours inférieures à celles adsorbées sur les particules élémentaires (valeur du plateau en pointillés). Quelque soit la masse molaire, la densité de surface à saturation est toujours plus forte pour SNP2, que pour SNP1, que pour AGS4. D'ailleurs l'affinité du PVA est plus forte pour SNP1 et SNP2, que pour AGS4 (pente à l'origine). Il faut également noter que des isothermes d'adsorption à pH 9 ont été réalisées sur les agrégats poreux SNP1 et SNP2 avec le PVA 107 kg/mol. La quantité de polymère adsorbée à saturation est de l'ordre de 0.1 segments par nm², aussi bien pour l'agrégat SNP1, que pour l'agrégat SNP2.

6.6.2 Avec le PEO.

Quelque soit la masse molaire du PEO, la quantité adsorbée sur les agrégats poreux est toujours plus faible que la quantité adsorbée sur les silices modèles, dont la valeur du plateau est toujours représentée en pointillés sur les différentes courbes, et comme pour le PVA, la quantité adsorbée sur SNP2 est toujours plus importante que celle adsorbée sur AGS4.

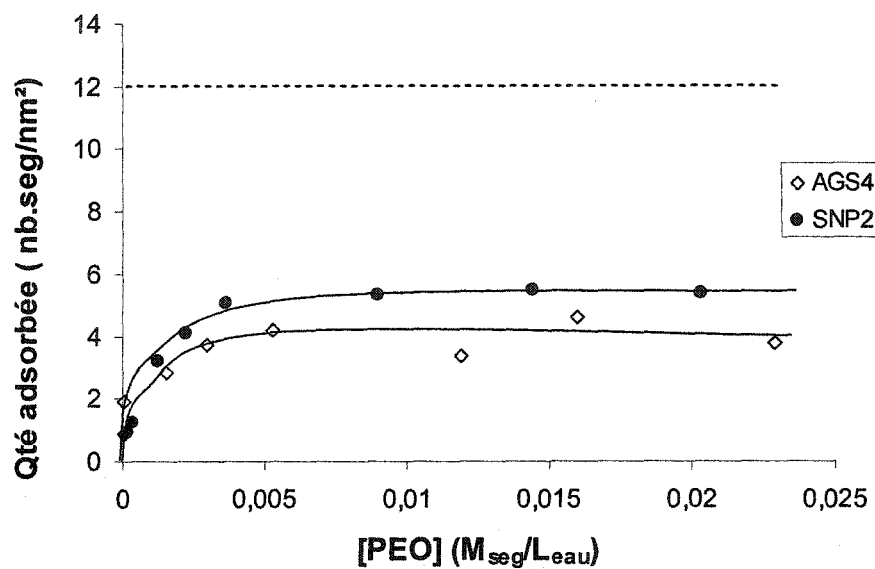


Figure 6-37 : Isothermes d'adsorption du PEO 870 kg/mol sur les agrégats poreux à pH 9.

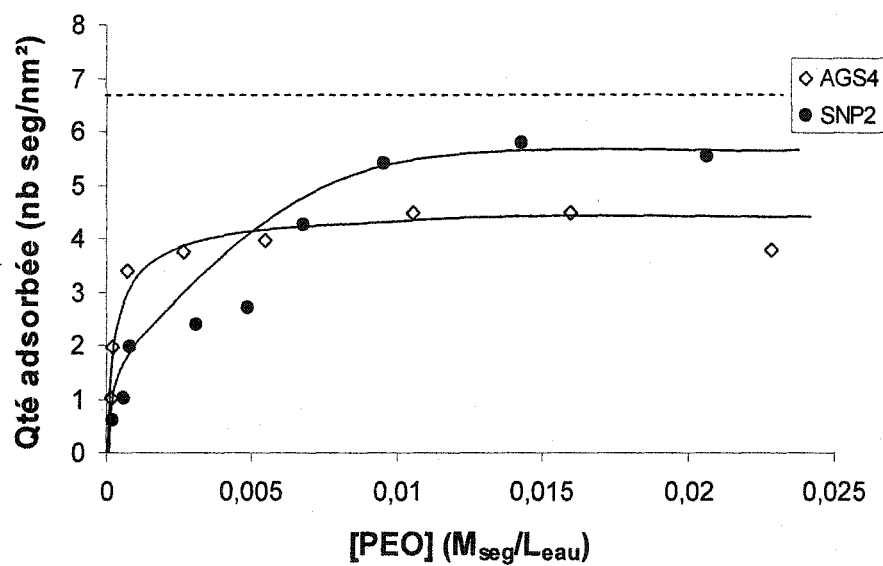


Figure 6-38 : Isothermes d'adsorption du PEO 94 kg/mol sur les agrégats poreux à pH 9.

6.6.3 Avec le HPMC.

De la même façon que pour les autres polymères neutres, les quantités de HPMC adsorbées sur les agrégats poreux sont inférieures à la valeur de référence, et ce dérivé cellulosique s'adsorbe également plus à la surface de l'agrégat SNP2 que de l'agrégat AGS4.

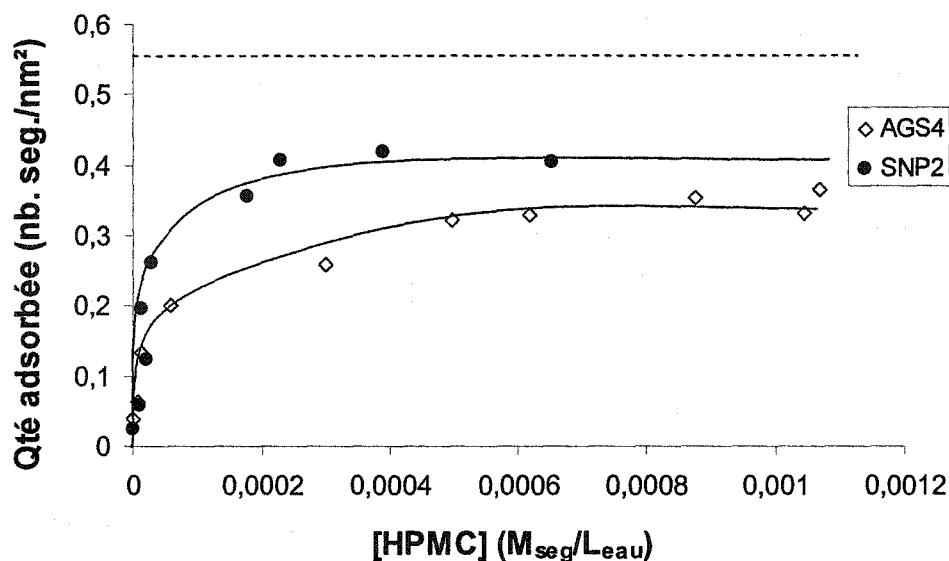


Figure 6-39 : Isothermes d'adsorption du HPMC 1275 kg/mol sur les agrégats poreux à pH 9.

6.6.4 Bilan des adsorptions sur les agrégats poreux.

Les résultats présentés dans le Tableau 6-8 représentent les valeurs caractéristiques de l'adsorption de différents polymères neutres à la surface de divers agrégats poreux. La densité de surface de polymères à saturation (Γ_{poreux}) exprime la quantité maximale de polymères pouvant être adsorbée à la surface des agrégats poreux lorsque celle-ci est complètement recouverte de segments de macromolécule. Ces valeurs sont d'ailleurs respectivement comparées, selon le polymère et le pH, aux densités de surface de polymères à saturation obtenues pour les particules sphériques ($\Gamma_{poreux} / \Gamma_{sphère}$) et elles-mêmes présentées dans le Tableau 6-6. Contrairement aux particules sphériques, où 100 % de la surface est accessible au polymère, toute la surface des agrégats poreux, de part leur structure propre, ne l'est pas au polymère. La quantité

de polymère adsorbée par unité de surface est donc plus faible que pour les silices nanométriques et le rapport ($\Gamma_{\text{poreux}} / \Gamma_{\text{sphère}}$) est inférieur à 1. Dans ces conditions le rapport ($\Gamma_{\text{poreux}} / \Gamma_{\text{sphère}}$) permet de mesurer pour un même polymère, l'impact de la structure de l'agrégat sur l'adsorption à la surface des silices, dépendamment de l'affinité du polymère pour la surface. Plus le rapport est grand, et plus le polymère accède à un pourcentage élevé de la surface de l'agrégat poreux comparativement à la valeur de référence. Pour un même pH, la quantité adsorbée et le pourcentage de surface occupée, assimilable donc au rapport ($\Gamma_{\text{poreux}} / \Gamma_{\text{sphère}}$) sont respectivement toujours plus importants pour SNP2 que pour SNP1, que pour AGS4, quelque soit la masse molaire de PVA. Le même résultat est obtenu pour les PEO et le HPMC, où ces grandeurs sont également plus importantes pour SNP2 que pour AGS4. En outre, quelque soit l'agrégat poreux, pour une masse molaire plus élevée, le pourcentage de surface poreuse occupée est plus faible à pH identique. Ces résultats sont vérifiés aussi bien pour le PVA, que pour le PEO.

Dans le même ordre d'idée, la comparaison du diamètre de pore moyen à l'épaisseur de polymère adsorbée (d_p/δ) exprime l'accessibilité du polymère à la structure poreuse de l'agrégat. Ce rapport de tailles permet uniquement de relier les dimensions d'accès de la structure poreuse à la dimension caractéristique de l'adsorption de polymère à la surface d'une particule sphérique, et ne tient pas compte de l'affinité du polymère pour la surface des silices. Plus ce rapport est grand, et plus le polymère a un accès important à la surface de l'agrégat en terme structural.

Enfin, la concentration de polymère adsorbée dans le volume poreux de l'agrégat est respectivement comparée à la concentration de polymère adsorbée à la surface des particules élémentaires ($\phi_{\text{poreux}} / \phi_{\text{sphère}}$). D'après les résultats obtenus, ce rapport ne varie pas pour un même polymère, à un pH donné, quelque soit l'agrégat poreux. D'ailleurs dans la plupart des cas, la concentration de polymère adsorbée sur les agrégats poreux est plus importante que celle adsorbée par les particules élémentaires.

Mélanges	Γ_{poreux} (Nb. Seg./nm ²)	$\Gamma_{\text{poreux}}/\Gamma_{\text{sphère}}$	d_p/δ	$\phi_{\text{poreux}}/\phi_{\text{sphère}}$
PVA 107 kg/mol				
SNP1 pH 5	0.4	0.19	0.7	3.5
SNP2 pH 5	1.1	0.52	1.5	2.9
AGS4 pH 5	0.25	0.19	4	3.0
SNP1 pH 9	0.1	0.66	1.4	0.12
SNP2 pH 9	0.1	0.66	3	0.12
PVA 17 kg/mol				
SNP1 pH 5	0.55	0.5	1.08	1.8
SNP2 pH 5	0.75	0.68	2.31	1.8
AGS4 pH 5	0.25	0.23	6.15	1.9
PEO1000 kg/mol				
SNP2 pH 9	5	0.45	0.83	20.4
AGS4 pH 9	4	0.36	2.2	15.8
PEO 100 kg/mol				
SNP2 pH 9	5	0.83	2.5	2.0
AGS4 pH 9	4	0.66	6.6	5.0
HPMC 1275 kg/mol				
SNP2 pH 9	0.4	0.8	1	17.0
AGS4 pH 9	0.3	0.6	2.6	18.7

Tableau 6-8 : Valeurs caractéristiques de l'adsorption de polymères neutres à la surface d'agrégats poreux.

6.7 Structures des films composites polymères – agrégats poreux.

Après avoir étudiées les interactions polymères – agrégats poreux en solution, la structure de ces mélanges, sous forme de films minces est déterminée. Le but est d'établir de la même manière que dans le cas des silices élémentaires, une relation entre ces interactions et l'arrangement structural d'agrégats poreux au sein d'une matrice polymérique, tout en étudiant l'impact de structures poreuses sur ces interactions, comparativement aux particules sphériques.

6.7.1 Microscopie électronique à transmission.

Les structures formées par les agrégats poreux à l'intérieur d'une matrice polymérique PVA, sont observées directement par des images de microscopie électronique à transmission.

Les distributions des agrégats SNP1 et SNP2 à pH 5 et 9, pour une fraction volumique en silice de 0.09 dans la matrice polymérique PVA sont représentées sur la Figure 6-40.

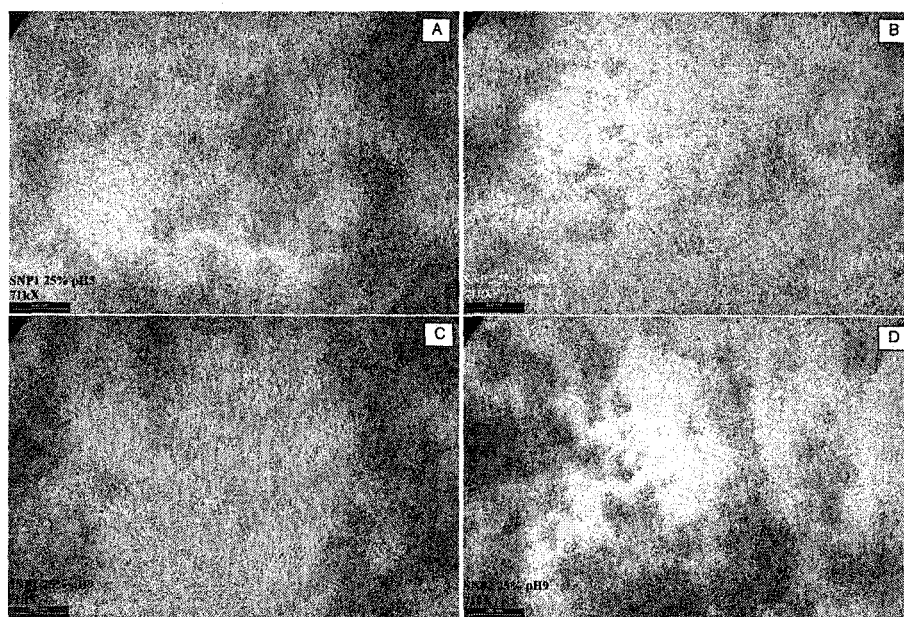


Figure 6-40 : Images MET de grossissement 71 *kx* et de fraction volumique en silice de 0.09, de films mixtes PVA/SNP1 à pH 5 (A) et pH 9 (C) et de films mixtes PVA/SNP2 à pH 5 (B) et pH 9 (D).

D'après ces images, deux organisations structurales distinctes apparaissent. Dans la première organisation, représentée par SNP1 à pH 5 et 9 et SNP2 à pH 9, les agrégats poreux ne sont pas bien dispersés dans la matrice de polymère et de nombreux espaces sans silices sont présents dans le film. Dans la deuxième structure, correspondante à SNP2 à pH 5, les silices sont bien dispersées dans toute la matrice de polymère.

6.7.2 Taux de gonflement.

Des mesures de regonflement sont réalisées, selon le pH et différents agrégats poreux, pour évaluer la capacité de prise d'eau du liant PVA à l'intérieur de films mixtes. Cette aptitude au regonflement est soumise aux restrictions structurales induites par l'arrangement des agrégats poreux dans la matrice polymérique, dépendamment de la chimie de surface de la silice (pH) et de la structure propre de l'agrégat.

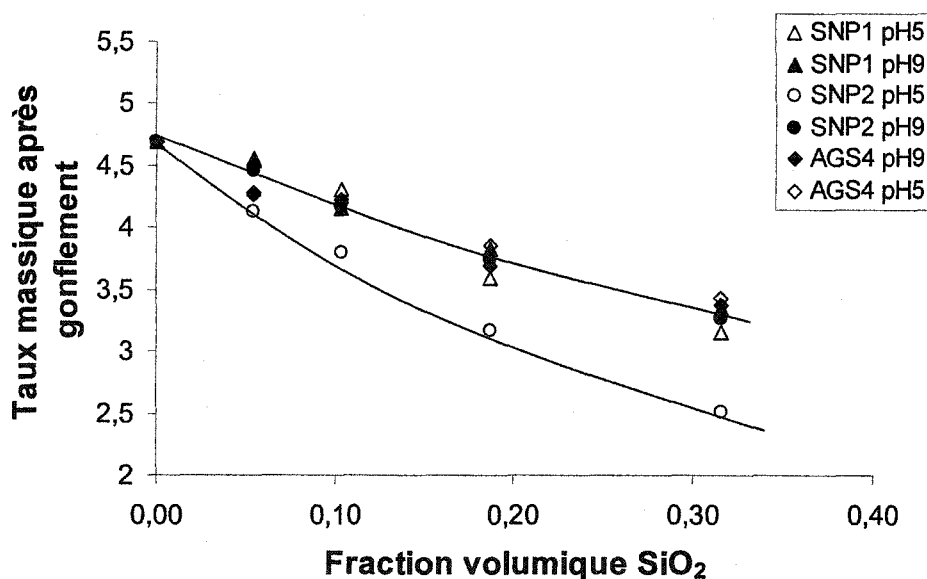


Figure 6-41 : Taux de gonflement massique des mélanges PVA - Agrégats poreux en fonction de la fraction volumique en silice dans le film mince selon le pH.

Comme dans le cas des silices nanométriques, ces mesures de gonflement, corrélient les informations obtenues par MET sur l'organisation structurale des agrégats poreux dans la matrice de polymère.

En terme de taux de gonflement massique moyen, plus la fraction volumique en silice augmente et plus ce taux diminue. Le mélange SNP2 à pH 5 se comporte différemment des cinq autres en terme de taux de regonflement du PVA dans le film composite. A fraction volumique équivalente dans le film, la prise d'eau du PVA est beaucoup plus faible avec cet agrégat (SNP2) à ce pH (pH 5), que pour les autres agrégats, et ce quelque soit le pH. Cela signifie que contrairement aux autres produits, l'arrangement structural de SNP2 à pH 5, influence différemment le regonflement de la matrice polymérique, de part des restrictions structurales différentes.

6.7.3 Imprimabilité des films mixtes polymères – agrégats poreux.

Les films mixtes polymères – silices formés après évaporation du solvant sont imprimés et le caractère typographique résultant est analysé en terme de niveau de gris et de surface imprimée. Le rapport de ces mesures permet d'exprimer l'imprimabilité de ces films, à travers un indice de qualité d'impression (*IQI*).

6.7.3.1 Niveau de gris.

Le niveau de gris moyen des images acquises après impression de caractères typographiques sur les films ou des papiers couchés avec différents types de polymères et de silices définit le pouvoir de rétention des différents mélanges. Plus le niveau de gris moyen est important, et plus le mélange utilisé, a la capacité de retenir l'encre à la surface du couchage et inversement. En fait ce sont les agrégats de silices poreuses qui sont avant tout utilisés comme agents de rétention d'encre, mais leur capacité à absorber la partie aqueuse de l'encre est surtout liée à leurs organisations structurales dans les matrices de polymères, c'est-à-dire à leurs interactions avec ceux-ci. A noter également que les résultats sont exprimés en pourcentage de niveau de gris, où 100 % correspond au noir et 0 % au blanc. Plus on est proche de 100% et plus les pigments de l'encre sont à la surface du film.

Les caractères typographiques imprimés directement sur les films et les profils de niveau de gris correspondant sont représentés sur les Figure 6-42 à Figure 6-46.

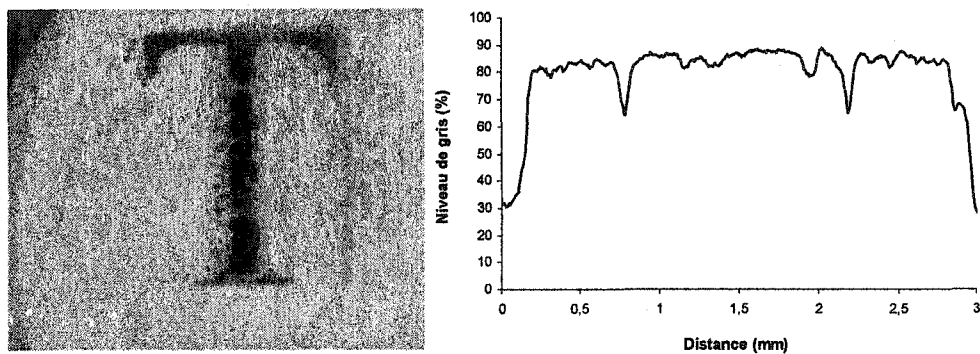


Figure 6-42 : Caractère typographique imprimé sur film PVA seul et profil de gris correspondant.

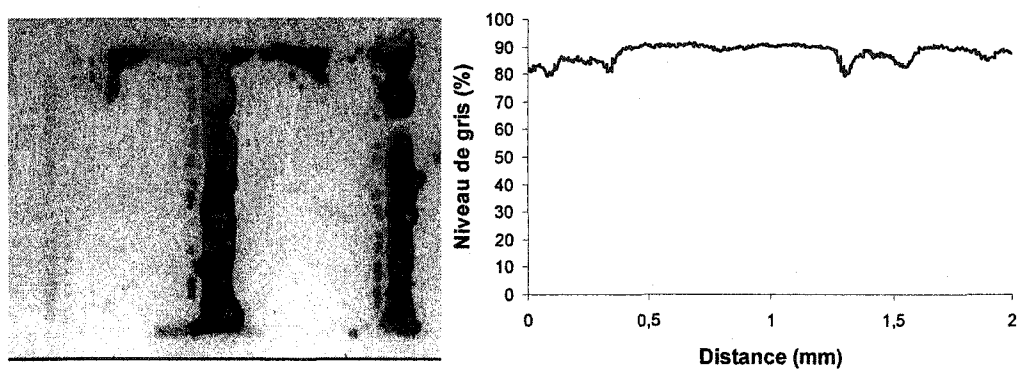


Figure 6-43 : Caractère typographique imprimé sur film PVA-S47 ($\phi_v=0,28$) à pH 5 et profil de gris correspondant.

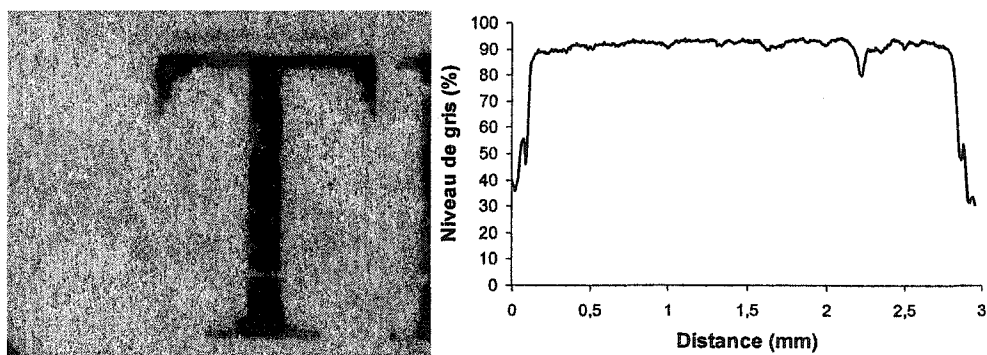


Figure 6-44 : Caractère typographique imprimé sur film PVA-SNP1 ($\phi_v=0,28$) à pH 5 et profil de gris correspondant.

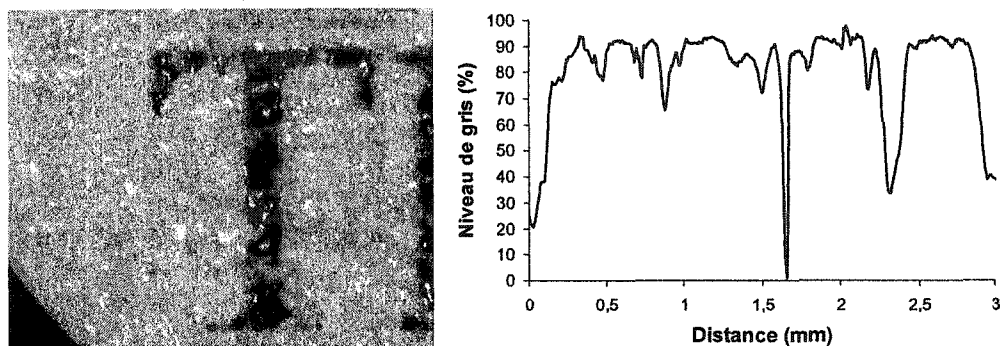


Figure 6-45 : Caractère typographique imprimé sur film PVA-SNP2 ($\phi v=0,28$) à pH 5 et profil de gris correspondant.

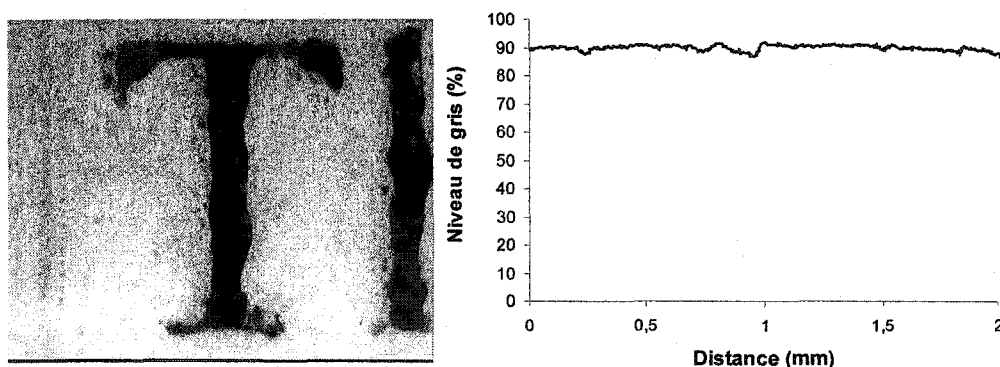


Figure 6-46 : Caractère typographique imprimé sur film PVA-AGS4 ($\phi v=0,28$) à pH 5 et profil de gris correspondant.

6.7.3.2 Surfaces des caractères imprimés

De la même façon que le niveau de gris, la mesure de la surface du caractère typographique imprimé exprime la capacité de rétention d'encre des saucés de couchage. Mais contrairement au niveau de gris, qui renseigne sur la pénétration normale des pigments d'encre dans la structure poreuse du couchage, la mesure de surface explicite, la possible diffusion latérale de l'encre lors de l'impression. En effet, plus la surface imprimée est importante et plus les pigments de l'encre diffusent latéralement, et moins l'impression est de qualité. Cela signifie aussi que plus la surface imprimée est faible et meilleure est la capacité de rétention d'encre, puisque l'encre reste là où elle est déposée.

6.7.3.3 Bilan des impressions jet d'encre sur les films mixtes.

Les valeurs caractéristiques de l'impression jet d'encre réalisée sur les films mixtes PVA – silices et HPMC silices sont représentées dans le Tableau 6-9. Les surfaces imprimées, ainsi que le niveau de gris moyen et sa déviation standard sont ainsi exprimés.

L'indice de qualité d'impression (*IQI*), traduit l'imprimabilité des films, et correspond au rapport du pourcentage de niveau de gris sur la surface du caractère typographique imprimé. Cet indice est d'autant plus élevé que la pénétration normale et la diffusion latérale de l'encre sont faibles, ce qui se traduit respectivement par un fort niveau de gris et une faible surface imprimée. La valeur $\Delta(IQI)$ exprime la différence d'indice de qualité d'impression (*IQI*) des différents films par rapport au film polymère – silices élémentaires.

	Aire	% de gris	Dev.Std. gris	<i>IQI</i>	$\Delta(IQI)$
PVA seul	1.416	83.17	4	58.74	//
+S47 pH 5	1.432	87.88	2.91	61.37	0
+SNP1 pH 5	1.402	92.09	1.56	65.68	4.31
+SNP2 pH 5	1.395	83.17	14.06	59.62	-1.75
+AGS4 pH 5	1.439	89.66	1.15	62.31	0.94
HPMC Seul	1.271	93.19	1.19	73.32	//
+S47 pH 9	1.426	87.95	3.48	61.67	0
+SNP1 pH 9	1.243	90.14	2.28	72.52	11.08
+SNP2 pH 9	1.303	89.71	2.29	68.85	7.18
+AGS4 pH 9	1.429	89.47	1.58	62.61	0.94

Tableau 6-9 : Valeurs caractéristiques des impressions jet d'encre sur les films mixtes polymères – silices.

Les indices de qualité d'impression (IQI) varient selon l'agrégat poreux et le liant. Dans le cas du HPMC, cet indice est toujours plus important pour les agrégats poreux que pour les silices élémentaires ($\Delta(IQI) > 0$), mais dans le même temps cet indice est plus faible pour n'importe lequel des agrégats que pour le polymère seul. L'ajout de silices ne semble alors pas augmenter la qualité de l'impression dans le cas du HPMC. Avec le PVA comme liant, l'indice de qualité d'impression (IQI) est toujours plus important avec la présence de silices, qu'elles soient poreuses ou non par rapport au liant seul. Par contre, par rapport aux silices élémentaires, la qualité d'impression est soit détériorée ($\Delta(IQI) < 0$), soit améliorée ($\Delta(IQI) > 0$), selon l'agrégat poreux.

En règle générale, l'emploi de HPMC comme liant améliore la qualité d'impression, comparativement au PVA, où l'ajout d'agrégats poreux, utilisés comme agents de rétention d'encre, améliore, contrairement au cas du HPMC, la qualité d'impression du liant seul.

6.8 Application au couchage et imprimabilité des papiers couchés.

Dans cette dernière partie, les mélanges polymères – silices, étudiés jusqu'à présent, sont couchés sur des papiers commerciaux et leurs qualités d'impression sont déterminées de la même façon que précédemment. Le but, étant en fin de compte de relier, la qualité de l'impression de ces saucés de couchage à l'arrangement structural d'agrégats poreux de silices, employés comme agents de rétention d'encre, après avoir défini préalablement, l'influence des interactions polymères – silices sur cet arrangement.

Dans un premier temps, des couchages seront réalisés avec des saucés dont le liant est le PVA. Les résultats seront présentés sous formes de profils de gris, réalisés sur des caractères typographiques imprimés, puis de la même façon que pour les films seuls, les grandeurs caractéristiques, employées pour définir la qualité d'impression seront présentées sous forme de tableau.

Enfin, les résultats des impressions réalisées sur des papiers couchés à base de liants autres que le PVA, seront également présentés sous forme de tableaux, et serviront à

déterminer l'influence de différents polymères sur les interactions avec les agrégats poreux et l'influence de ces interactions sur les propriétés d'impression.

6.8.1 Couchage avec liant PVA.

Comme pour les films seuls, une fois, les mélanges liants - silices couchés sur des papiers commerciaux, selon un protocole bien précis (5.14), des impressions jet d'encre et des analyses d'images des caractères imprimés sont réalisées sur ces papiers ainsi couchés.

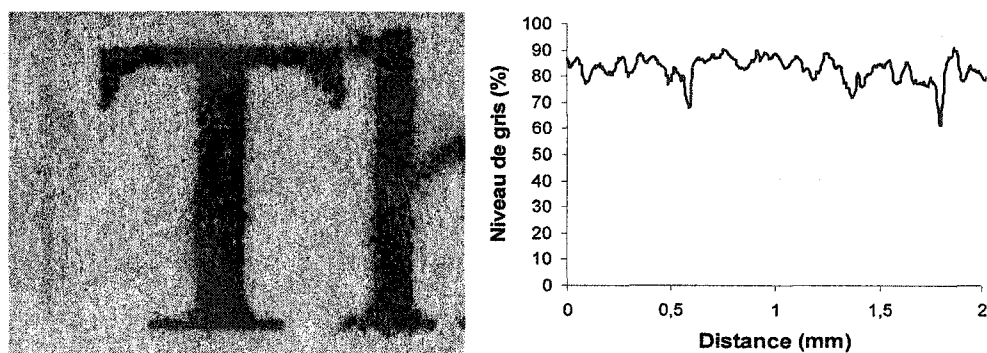


Figure 6-47 : Caractère typographique imprimé sur un papier commercial et profil de gris correspondant.

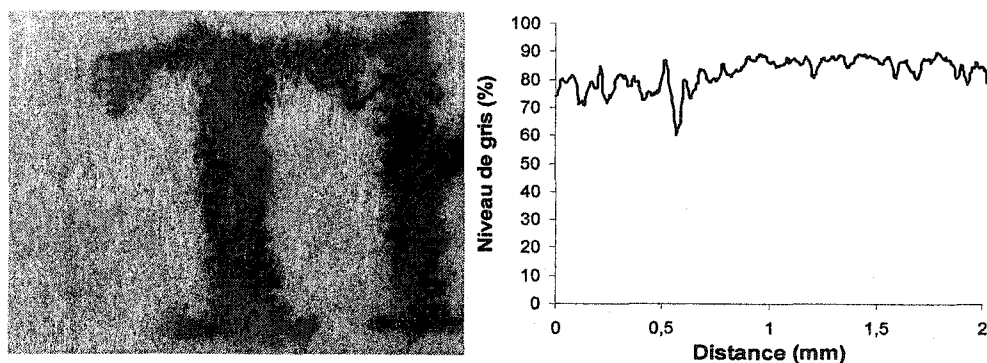


Figure 6-48 : Caractère typographique imprimé sur un papier couché par du PVA seul et profil de gris correspondant.

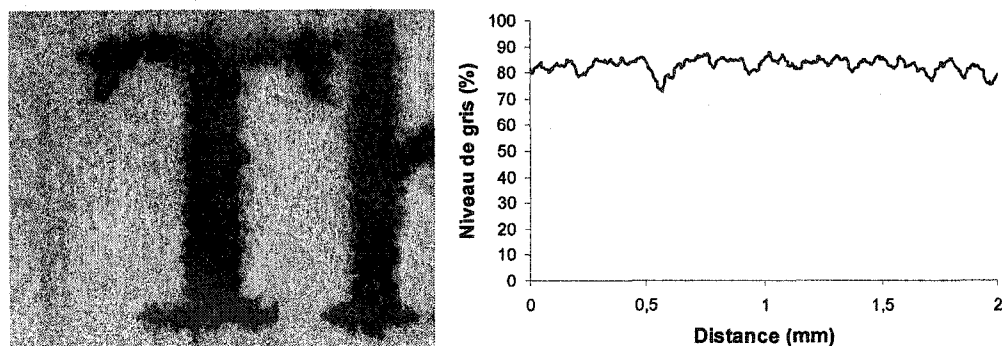


Figure 6-49 : Caractère typographique imprimé sur un papier couché par un mélange PVA/S47 à pH 5 ($\phi=0.28$) et profil de gris correspondant.

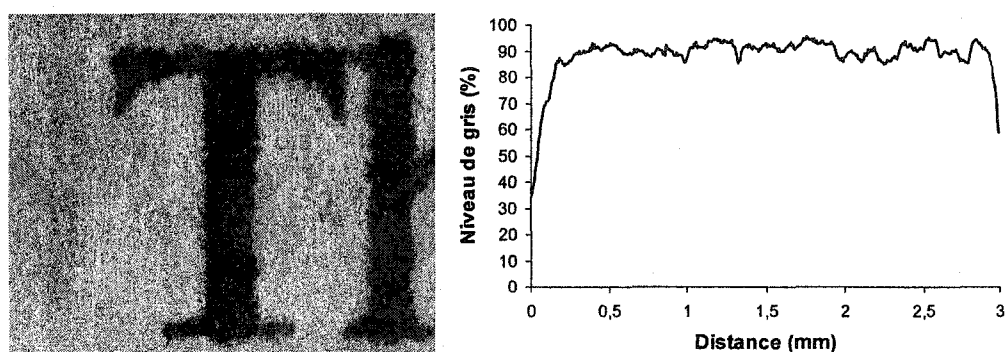


Figure 6-50 : Caractère typographique imprimé sur un papier couché par un mélange PVA/SNP1 à pH 5 ($\phi=0.28$) et profil de gris correspondant.

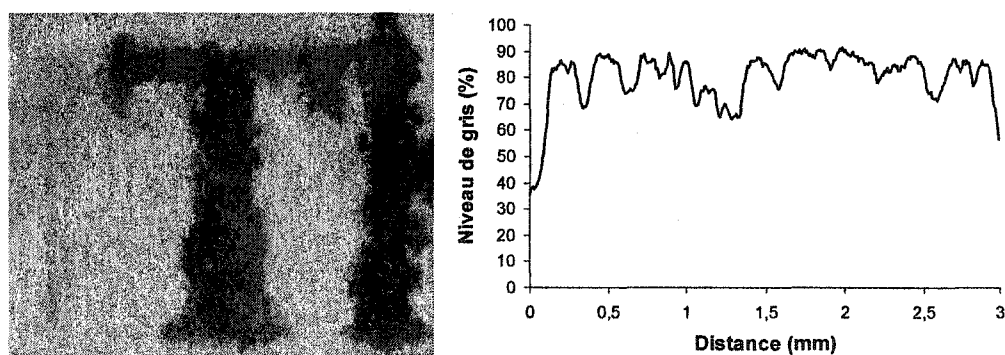


Figure 6-51 : Caractère typographique imprimé sur un papier couché par un mélange PVA/SNP2 à pH 5 ($\phi=0.28$) et profil de gris correspondant.

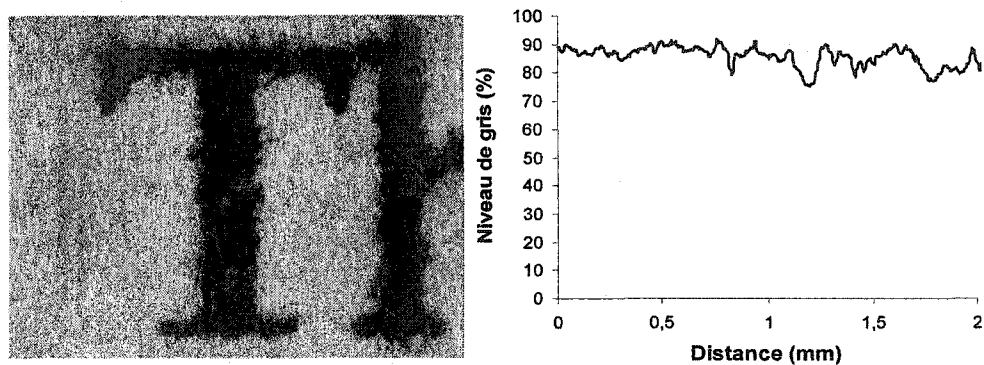


Figure 6-52 : Caractère typographique imprimé sur un papier couché par un mélange PVA/AGS4 à pH 5 ($\phi_v=0.28$) et profil de gris correspondant.

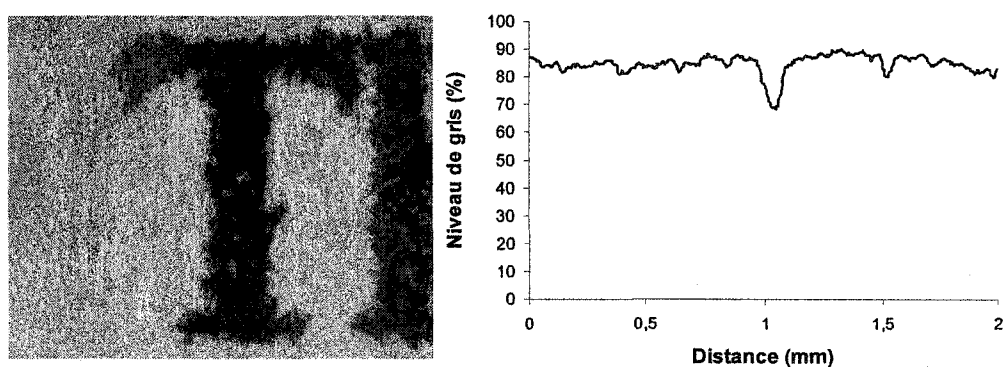


Figure 6-53 : Caractère typographique imprimé sur un papier couché par un mélange PVA/SNP1 à pH 9 ($\phi_v=0.28$) et profil de gris correspondant.

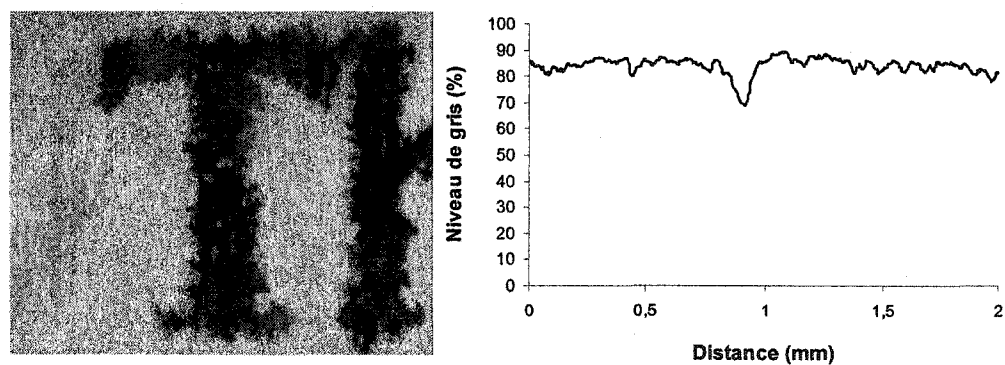


Figure 6-54 : Caractère typographique imprimé sur un papier couché par un mélange PVA/SNP2 à pH 9 ($\phi_v=0.28$) et profil de gris correspondant.

Les résultats de l'impression jet d'encre réalisée sur les papiers couchés par les différents mélanges, où le liant de base est le PVA sont présentés dans le Tableau 6-10. Outre les résultats traditionnels de surface, de niveau de gris ou encore d'indice de qualité d'impression, le rapport ($\Gamma_{por}/\Gamma_{sph}$), est également présenté dans ce tableau.

	Aire (mm ²)	% de gris	Dev. Std. gris	<i>IQI</i>	$\Delta(IQI)$	$\Gamma_{por}/\Gamma_{sph}$
Papier seul	1.614	82.09	4.64	50.8	7.75	//
PVA seul	2.142	80.19	4.48	39.01	-4.04	//
+S47 pH 5	1.979	82.51	2.84	43.05	0	1
+SNP1 pH 5	1.740	90.76	2.74	52.17	9.12	0.19
+SNP2 pH 5	2.254	82.08	4.82	37.31	-5.74	0.52
+AGS4 pH 5	1.901	84.13	3.54	44.91	1.86	0.19
+SNP1 pH 9	2.171	84.31	3.88	39.84	-3.21	0.66
+SNP2 pH 9	2.210	83.96	3.13	37.99	-5.06	0.66

Tableau 6-10 : Valeurs caractéristiques des impressions jet d'encre sur des papiers couchés à base d'un solution PVA – silices.

Pour les couchages à base de PVA, les résultats varient beaucoup d'une silice à l'autre. Toutefois, quelque soit le couchage à base de PVA et le fait qu'il comporte des silices ou non, le niveau de gris est supérieur à celui du papier commercial non couché, alors que la surface est quant à elle supérieure. Mise à part l'agrégat SNP1 à pH 5, la qualité de l'impression n'est pas améliorée avec le couchage comparativement à un papier seul. L'emploi de S47 (porosité fermée) ou d'AGS4 (porosité ouverte) améliore légèrement les qualités d'impression obtenues avec le PVA seul, puisque l'indice de qualité d'impression est plus important. En ce qui concerne, les agrégats poreux intermédiaires, tels que SNP1 et SNP2, les résultats obtenus varient d'un agrégat à l'autre et selon le pH, indiquant alors que la qualité de l'impression varie d'une structure poreuse à l'autre et selon la chimie de surface de la silice. L'agrégat SNP1 à pH 5 augmente grandement la qualité de l'impression alors que l'agrégat SNP2 à pH 5 se situe au niveau du polymère seul, ce qui signifie que dans ce cas-là, la présence de

silices n'apporte rien en terme de qualité d'impression. Par contre quelque soit l'agrégat utilisé comme agent de rétention à pH 9, la qualité de l'impression est mauvaise et se situe au niveau du liant seul. En fait, il est très intéressant de comparer l'indice IQI ou la valeur du $\Delta(IQI)$ avec le rapport $\Gamma_{por}/\Gamma_{sph}$. On remarque alors, que l'indice IQI est faible, c'est-à-dire que l'impression est de mauvaise qualité, ou que la valeur $\Delta(IQI)$ est négative pour les plus fortes valeurs de $\Gamma_{por}/\Gamma_{sph}$, généralement supérieures à 0,5. Cette relation met alors en évidence l'influence de l'accessibilité du polymère à la surface poreuse sur la qualité de l'impression qui diminue donc, quand l'adsorption du polymère dans les agrégats poreux, comparativement à l'adsorption sur les silices sphériques, est importante.

6.8.2 Couchage à base de HPMC, PEO et d'un mélange HPMC-PVA.

Comme pour les papiers couchés avec un liant PVA, les résultats des tests d'impressions réalisés sur des papiers couchés avec d'autres liants polymériques sont présentés dans le Tableau 6-11.

Une étude complète a été réalisée avec le HPMC comme liant, dans les mêmes conditions que pour le PVA, afin d'étudier l'impact possible du liant dans les interactions avec les silices et dans l'imprimabilité de tels mélanges. L'étude de l'imprimabilité avec les PEO a été réalisée avec deux masses molaires différentes et avec deux types d'agrégats poreux (SNP2 et AGS4), afin de mesurer l'influence de la taille de la macromolécule sur la qualité de l'impression.

Enfin des impressions et des mesures, pour effectuées la qualité de l'impression ont été réalisées sur des mélanges préalables HPMC – silices ajoutés ensuite à une solution de PVA. Le but initial était de recouvrir préalablement la surface poreuse des agrégats par le liant HPMC, en vue de protéger la structure poreuse, d'un trop forte pénétration de PVA dans les pores de certains agrégats.

	Aire (mm ²)	% de gris	Dev. Std.	<i>IQI</i>	$\Delta(IQI)$	$\Gamma_{por}/\Gamma_{sph}$
Papier	1.614	82.09	4.64	50.8	7.75	//
HPMC seul	1.632	83.56	5.87	51.16	4.27	//
+S47 pH 9	1.793	84.07	4.01	46.89	0	//
+SNP1 pH 9	1.795	84.70	3.88	47.19	0.30	//
+SNP2 pH 9	1.796	84.66	3.92	47.07	0.18	0.8
+AGS4 pH 9	1.796	84.17	3.63	46.87	-0.02	0.6
HPMC-PVA	2.134	84.66	3.12	39.67	-3.33	//
+S47 pH 9	1.945	83.64	2.87	43.00	0	//
+SNP1 pH 9	2.016	83.94	3.27	41.64	-1.36	//
+SNP2 pH 9	2.098	84.83	2.14	40.43	-2.57	//
+AGS4 pH 9	2.105	85.04	3.64	40.40	-2.60	//
PEO 1000 kM	1.930	83.54	3.55	43.29	0	//
+SNP2 pH 9	1.893	84.61	3.89	44.69	1.40	0.45
+AGS4 pH 9	1.975	84.43	4.21	42.75	-0.54	0.36
PEO 100 kM	2.006	83.58	4.56	41.66	0	//
+SNP2 pH 9	2.123	85.06	3.62	40.07	-1.59	0.83
+AGS4 pH 9	2.071	84.32	3.21	40.72	-0.92	0.66

Tableau 6-11 : Valeurs caractéristiques des impressions jet d'encre sur des papiers couchés à base de solutions PEO – silices et HPMC - silices.

Pour le HPMC, les résultats obtenus avec AGS4, SNP2, SNP1 et la silice nanométriques S 47 sont quasiment identiques, aussi bien en terme de pourcentage de niveau de gris que de surfaces imprimées. En effet contrairement au cas du PVA, l'emploi d'agréats poreux avec le HPMC, ne semble pas améliorer la qualité de l'impression du polymère seul, puisque les indices de qualité d'impression (*IQI*) sont quasiment tous identiques pour les agrégats poreux, tout en étant plus faible à celui du polymère seul. D'ailleurs, comme pour le PVA, l'indice de qualité d'impression obtenue sur les films (Tableau 6-9) est plus important que ceux obtenus après couchage des

mélanges sur le papier support. Mais dans un cas comme dans l'autre, l'ajout d'agréats poreux à la matrice de HPMC n'augmente pas les qualités d'impression par rapport au polymère seul. Dans ce cas précis, l'emploi d'agréats poreux, comme agents de rétention d'encre n'a pas d'influence sur la qualité d'impression mais au contraire la détériore comparativement à l'indice de qualité d'impression obtenu pour le papier seul ou pour un couchage exclusif de HPMC.

Il apparaît clairement que l'indice de qualité d'impression (IQI) est faible et que le $\Delta(IQI)$ est négatif ou nul, pour un rapport ($\Gamma_{por}/\Gamma_{sph}$) relativement élevé, supérieur à 0.5. De la même façon que des sauces de couchage à base de PVA, il apparaît que l'accessibilité du polymère à la surface poreuse de l'agréat de silice influe directement sur la qualité d'impression obtenue avec ces sauces de couchage.

Dans le cas du PEO, la première constatation est qu'il est très dur de tirer des conclusions à partir des niveaux de gris où les valeurs sont extrêmement proches, et que les différences entre les différentes valeurs sont la plupart du temps inférieures aux incertitudes sur les mesures. Toutefois, comme pour le PVA, l'emploi de mélange à base de PEO induit une augmentation du niveau de gris et une diffusion latérale plus importante puisque les surfaces de ces mélanges sont supérieures à la surface du papier référence. D'ailleurs, pour un même agrégat poreux, plus la masse molaire du PEO est importante, moins il a accès à la structure poreuse de l'agréat, et plus l'impression du mélange couché est de qualité. Comme pour le PVA et le HPMC, l'accessibilité du polymère influence la qualité de l'impression des papiers couchés.

Pour finir, les indices de qualité d'impression (IQI) des mélanges à base de HPMC – PVA à pH 9, se situent au niveau de ceux obtenus pour les sauces de couchage à base de PVA à pH 9 (Tableau 6-10), plutôt qu'au niveau de ceux obtenus avec le HPMC seul comme liant, qui sont plus élevés.

CHAPITRE 7 - INTERPRETATIONS ET DISCUSSIONS DES RESULTATS.

7.1 Etude du système de référence : Polymères – Silices modèles.

La finalité de la première partie de cette étude était de bien comprendre les interactions et la structuration de silices élémentaires nanométriques lorsqu'elles étaient employées avec un polymère neutre, tel que le PVA. Le but était de comprendre et d'expliquer, selon les caractéristiques propres des différents constituants du mélange, l'influence de leurs interactions sur l'arrangement structural des silices dans une matrice de polymère. Cette étude s'intéresse surtout aux interactions silices nanométriques - PVA, utilisé comme liant dans les sauces de couchage, mais l'emploi d'autres polymères neutres, tels que le PEO et le HPMC, permettra de confirmer les interactions entre la silice et un polymère neutre. Toutefois, le PEO, étant un polymère n'ayant pas de pouvoir filmogène, l'arrangement structural des silices dans celui-ci ne sera pas étudié, et seules leurs interactions en milieu liquide auront un intérêt.

7.1.1 Déformation du polymère due à l'adsorption.

Selon la Figure 7-1, on peut regrouper sous une même courbe maîtresse les déformations subites par les polymères lors de l'adsorption. Il existe une loi de puissance qui relie la dimension du polymère en solution diluée par rapport à la taille de la particule (R_G/R_H), à celle mesurée après adsorption à la surface des particules élémentaires (δ/R_G) ; en supposant un modèle simple où le polymère se distribue de façon homogène autour des particules de silice. Cette relation montre que la déformation du polymère lors de l'adsorption est d'autant plus grande que le rayon de giration du polymère est important. Cette loi d'échelle indique que le réarrangement de conformation au moment de l'adsorption ne dépend apparemment ni de la flexibilité du polymère, ni de son affinité pour la surface, ou encore du paramètre d'interaction polymère – solvant. En effet, cette loi existe bien que le HPMC soit plus rigide que les autres polymères, ou que le PEO ait une meilleure affinité que le HPMC et le PVA, pour la surface des silices.

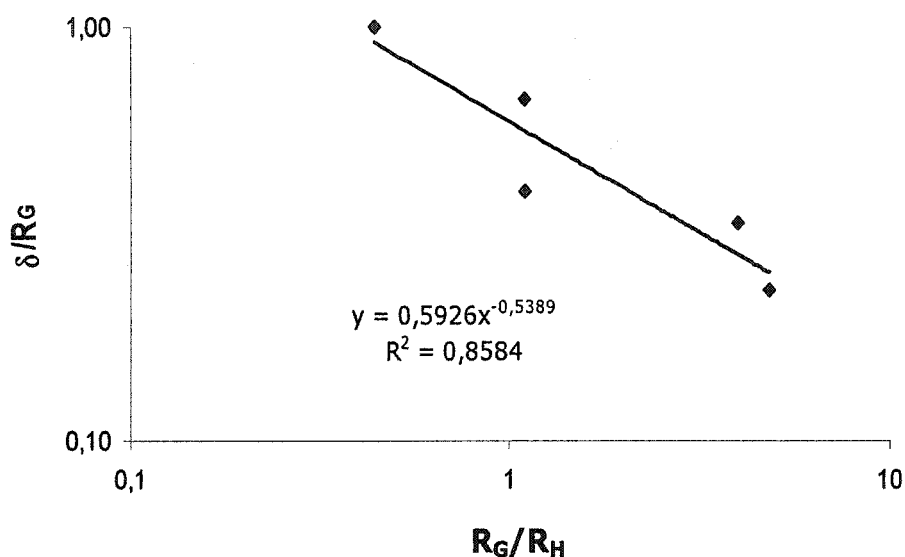


Figure 7-1 : Relation entre les rayons de giration des polymères et leur dimension après adsorption à la surface des silices élémentaires.

Cette loi peut s'expliquer par le fait que la taille des silices est du même ordre de grandeur que les rayons de giration des polymères. Dans le cas des silices colloïdales, la courbure des surfaces est très importante et entraîne une déformation très conséquente du polymère. Plus la taille du polymère est importante par rapport à la taille des silices, et plus il doit se déformer pour s'adsorber à la surface de celles-ci.

La représentation schématique, à la Figure 7-2, de l'adsorption de PVA, de différentes tailles en solution (R_G), montre clairement le phénomène de déformation de la pelote statistique de polymère après adsorption sur une particule, dont la taille ($R_H=13nm$) est du même ordre de grandeur que celle de la pelote.

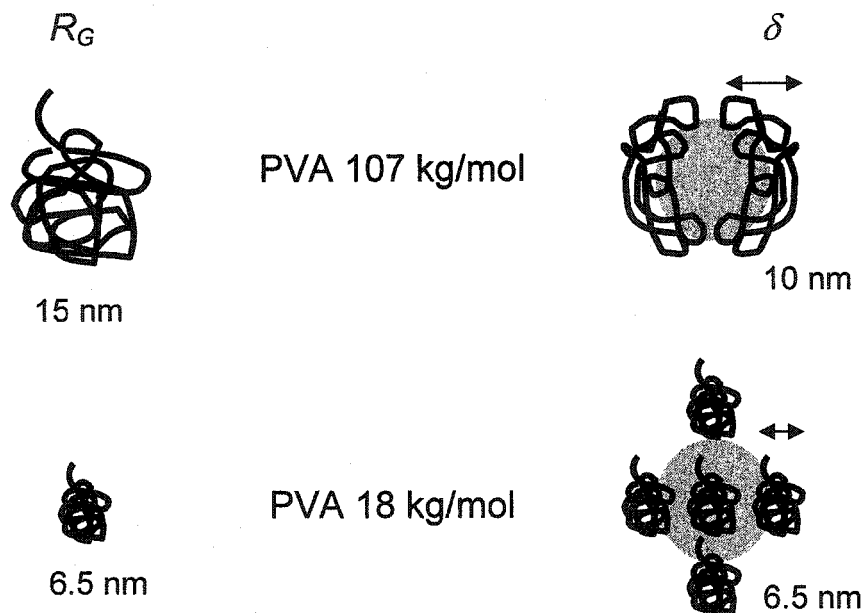


Figure 7-2 : Représentation schématique de la déformation de PVA sur les silices nanométriques selon la taille du polymère en solution (R_G).

7.1.2 Structure des composites polymères – silices nanométriques.

Les mesures de diffusion de neutrons (6.5.3) et les observations des images MET (6.5.1) des composites silices nanométriques S47 (rayon $13,5 \text{ nm}$) dans le PVA ($M_w=107000$), montrent que les silices élémentaires sont agrégées sous forme de clusters denses et sphériques. A l'intérieur de ceux-ci, les particules de silice forment une structure compacte et organisée [172], sur plusieurs longueurs de taille de particules (environ 5 rayons). La formation des clusters est observée lors de la formation du film composite obtenu après évaporation du solvant, et ce quelque soit la concentration initiale en silice dans la suspension, mais cet arrangement structural des clusters varie selon le pH. La taille des clusters (Figure 6-26), la fraction volumique en silice dans le cluster (Figure 6-24) et les distances surface - surface entre les particules de silice à l'intérieur des clusters (Figure 6-25), sont liées par des lois simples à la fraction volumique moyenne des silices dans le composite (ϕ_m). La taille des clusters (D_c) est déterminée par la relation : $D_c/D_o = 60\phi_m^{0.695}$, où D_o est le diamètre des particules de silice. De même la densité en silice des clusters, (ϕ_c) est reliée à la volumique moyenne

des silices dans le composite (ϕ_m) par la relation : $\phi_c = 1.128\phi_m^{0.278}$. Pour une fraction volumique moyenne en silice de 0.25, la fraction volumique dans le cluster est de 0.74 (Figure 6-24 et Tableau 6-7), ce qui correspond à la fraction volumique maximale, obtenue pour un arrangement hexagonal compact. Cette compaction maximale correspond à une distance surface – surface nulle entre deux particules (Figure 6-25), et les particules sont directement en contact les unes avec les autres. Les clusters ne contiennent alors pas de polymère, ce qui suppose que lors de l'agrégation des particules de silice par déplétion, le PVA présent à la surface des silices en milieu dilué se désorbe.

Dans le cas des matrices polymériques à base de HPMC, les silices nanométriques, sont dispersées à l'état de particules élémentaires en phase diluée. Après évaporation du solvant, les silices nanométriques restent dispersées dans le film final. Ce résultat est confirmé par l'observation des images MET (Figure 6-19) ou l'analyse des diffusions de neutrons aux petits angles (Figure 6-30). Cette situation est observée, quelle que soit la fraction volumique moyenne des silices dans le composite.

Dans les systèmes PVA-HPMC, la formation d'agrégats est observée, mais ils sont moins denses que dans le cas du PVA seul (Tableau 6-7). Après évaporation du solvant, il reste du polymère (HPMC) autour des particules, et les distances interparticulaires surface – surface ne sont pas nulles. L'observation des images MET (Figure 6-20), et l'analyse des diffusions de neutrons (Figure 6-30) confirment ces résultats.

Pour expliquer la formation des clusters dans le cas des PVA et la dispersion sous forme de particules primaires dans le cas des HPMC, lors du procédé de formation du film par évaporation du solvant, il est nécessaire de bien connaître les forces mises en jeu dans les systèmes, et déterminer en particulier l'influence des interactions polymères - silices élémentaires sur l'arrangement structural final.

7.1.3 Influence des interactions PVA/Silice sur la structure.

L'agrégation et la dispersion des particules de silice dépendent du bilan des forces entre les particules. Dans ce type de système, les forces à considérer sont les forces attractives de van der Waals (3.1.1), les forces de déplétion (3.1.4) dues à la présence du

polymère en excès, les forces répulsives électrostatiques à longues portées (3.1.2) et les forces stériques à courtes et longues portées (3.1.3).

En phase diluée, les silices nanométriques, sont dispersées à l'état de particules élémentaires. Dans le cas du PVA les particules élémentaires s'assemblent sous forme de clusters constitués uniquement de silices lors de la phase de séchage. Dans le cas précis du composite PVA-SiO₂ de fraction volumique finale en silice de 0.25, les clusters sont formés lorsque la fraction volumique moyenne en silice dans la suspension est inférieure à environ 0.03.

En cours de séchage, les particules de silices se trouvent dans un environnement de fort excès de polymère non adsorbé sur les silices, et on peut expliquer la formation des clusters par l'agrégation des particules par les déplétions dues au polymère. Dans les clusters, la forte corrélation entre les particules de silice est déterminée par les forces électrostatiques à longues distances. D'ailleurs ceci explique aussi que les clusters ne contiennent pas de polymère et que la compaction des silices dans le cluster est maximale, de l'ordre de 0.74 (Tableau 6-7). Cette condition est également nécessaire pour expliquer l'agrégation par déplétion.

Les courbes de neutrons montrent qu'en milieu dilué, sur des temps courts on forme des clusters (Figure 6-27), alors que sur des temps longs, ces derniers se restructurent pour former un réseau fractal de silice dans le composite (Figure 6-28). Ce phénomène suppose que la cohésion du cluster est essentiellement due aux forces d'attraction de van der Waals et que les forces stériques à très courte distance empêchent la formation de liaisons irréversibles au contact, dont la formation ne permettrait pas la restructuration des clusters.

Afin de déterminer le poids des forces mises en jeu dans la formation de clusters et dans la structure du composite, les énergies résultantes pour différentes phases du procédé de séchage d'une suspension ayant une fraction volumique finale en silice de 0.25 sont calculées en considérant uniquement les forces de van der Waals, de déplétion et électrostatique [174] dont le diagramme est présenté à la Figure 7-3. L'énergie de l'interaction de van der Waals pour deux particules sphériques par l'équation 3-1. La constante d'Hamaker (A), du système SiO₂-H₂O, calculé par la formule de Lifshitz et

considérée constante tout au long du procédé d'évaporation est de l'ordre de $2.54.E^{-21} J$ [42].

L'énergie électrostatique, entre deux particules sphériques dans un électrolyte 1:1, s'exprime selon l'équation 3-3. D'après cette équation, l'énergie électrostatique diminue, lorsque la longueur de Debye (κ^{-1}) diminue, c'est-à-dire lorsque la force ionique (I) augmente. Dans ces systèmes, l'interaction électrostatique est déterminée par les interactions des contre-ions correspondant à la charge effective. Dans le calcul de κ^{-1} (équation 3-4) il est nécessaire de tenir compte de ces ions. Dans le cas particulier de silices dispersées dans une solution aqueuse de sulfate de sodium, le terme ionique est donné par la relation :

$$\sum c_i z_i^2 = 2c_{Na} + 4c_{SO_4} + \frac{3\phi}{4\pi R^3} Z_{eff} \quad \text{Équation 7-1}$$

Ici ϕ est la fraction volumique en silice et c_{Na} et c_{SO_4} sont les concentrations en nombre par m^3 des ions Na^+ et SO_4^{2-} du sel libre. D'après cette équation, il apparaît clairement que la force ionique (I) augmente avec la progression de l'évaporation et la croissance de la fraction volumique de la silice (ϕ), et ce quelque soit le pH, comme l'indique la Figure 7-4. Cela signifie alors que l'énergie électrostatique, à un moment donné du processus de séchage, c'est-à-dire pour une faible distance entre les particules (r), est la même quelque soit le pH. D'ailleurs, selon le modèle théorique de la condensation ionique [13] [44], cette énergie, qui dépend de la charge effective de la particule (équation 3-3) est indépendante du pH, pour des pH supérieurs à 4.5, pH auxquels les différentes expériences sont réalisées. De la même façon la longueur de Debye diminue avec le taux d'eau évaporée (équation 7-1 et Figure 7-4) et reste inférieure à 3-4 nm pour de forts pourcentages d'eau évaporée, soit de l'ordre de 70%.

L'énergie de déplétion pour une solution de polymère semi diluée, sera calculée selon le modèle de Asukara-Oosawa [174] [67], où le réseau de polymère sera décrit par un modèle de ('blob') [22] et où le rayon de giration sera remplacé par la longueur de persistance du réseau [25].

L'énergie potentielle totale calculée est représentée sur la Figure 7-3, pour différentes fractions volumiques intermédiaires simulant le procédé de séchage pour une suspension ayant une fraction volumique final en silice dans le composite de 0.25 [175].

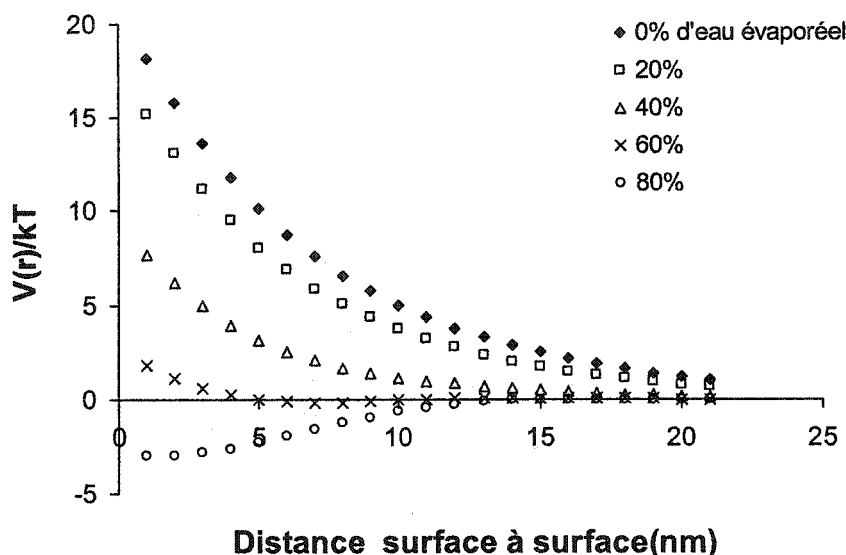


Figure 7-3 : Représentation de l'énergie résultante calculée en fonction de la distance entre particules à différents pourcentage d'évaporation pour une suspension à pH 9, où la fraction volumique finale en silice serait de 0.25.

La modélisation ainsi effectuée, met en évidence, qu'une transition de phase théorique est attendue pour une fraction volumique intermédiaire proche de 0.023, c'est-à-dire pour un pourcentage d'évaporation de l'ordre de 60%. En effet, pour ce pourcentage donné, l'énergie résultante devient négative si la distance surface – surface entre deux particules diminuent. Ceci induit alors la fin de l'état dispersé de la suspension. Les particules s'attirent et s'agrègent sous forme de clusters. D'ailleurs, les résultats obtenus par SANS, lors de l'étude de l'impact de la cinétique de séchage sur la formation des clusters et présentés sur la Figure 6-27, montrent que les clusters sont déjà présents pour des fractions volumiques intermédiaires de l'ordre de 0.03, alors que la diffusion de lumière montre qu'ils n'existent pas encore à $\phi = 0.01$.

Le modèle employé ici, montre clairement que la transition d'une phase d'un état répulsif à un état attractif provient simultanément de l'augmentation de l'effet de déplétion due à l'augmentation de la fraction en segments de polymère (Figure 7-5) et de la diminution de la contribution électrostatique (longueur de Debye), avec l'augmentation de la force ionique (Figure 7-4), lorsque l'évaporation progresse.

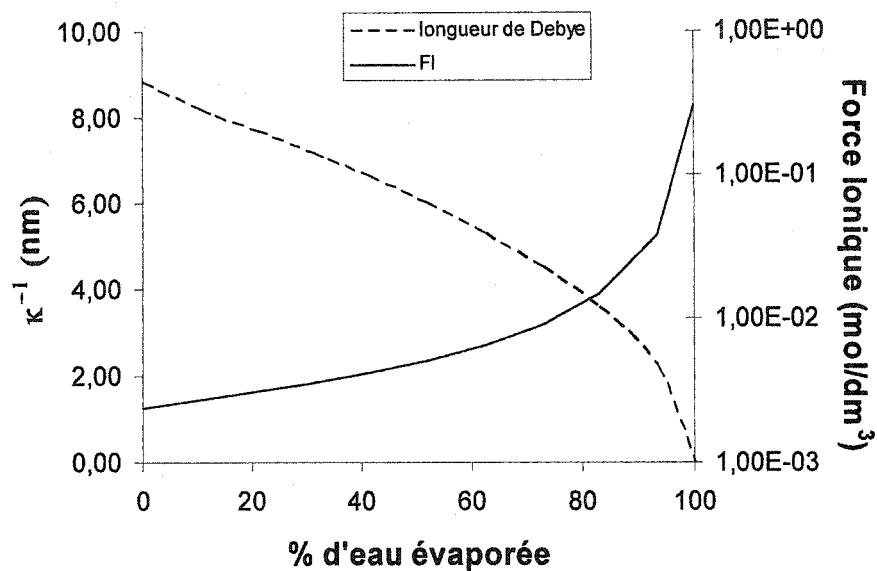


Figure 7-4 : Représentation de la force ionique calculée et de la longueur de Debye correspondante en fonction du pourcentage d'eau évaporée pour des suspensions à pH 5 et 9, lorsque la fraction volumique finale est de 0.25.

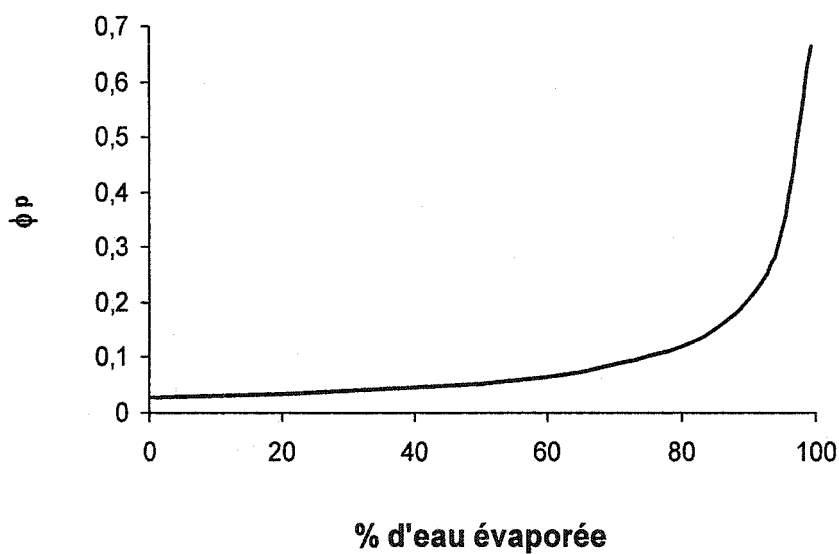


Figure 7-5 : Représentation de l'évolution de la concentration en polymère en fonction du pourcentage d'eau évaporée, pour une fraction volumique finale de 0.25 en silice.

Dans les conditions de l'expérience, la force ionique provient de la solution mère de silice et de la charge effective (Z_{eff}) des particules de silices. Outre, son influence sur l'énergie électrostatique, l'augmentation de la force ionique (I), possède également une influence sur la chimie de surface de la silice, à travers les équilibres de surface suivants :



Lorsque l'évaporation progresse, la force ionique augmente de 0.05 à 0.3 M (Figure 7-4), l'équilibre de l'équation 7-2 est déplacé vers la droite, alors que celui de l'équation 7-3 est déplacé vers la gauche, avec pour conséquence la diminution de la densité de surface des groupements silanols [13] (Figure 6-6). Ces modifications de chimie de surface auront une conséquence sur les forces au contact.

Les effets du pH (entre pH 5 et 9) des suspensions sur la formation des clusters sont très faibles. On note une différence entre pH 5 et pH 9. A pH 9, les images MET montrent que toutes les particules de silice sont agrégées sous forme de cluster (Figure 6-18 (D)); à pH 5, on observe cependant une faible fraction (< 10%) de particules de silice libres (Figure 6-18 (C)). Ceci peut s'expliquer par une plus grande affinité du PVA pour la silice à ce pH, limitant ainsi la désorption du PVA et de ce fait l'effet de la déplétion.

7.1.4 Influence des interactions HPMC/Silice sur la structure.

Contrairement au cas du PVA, les silices nanométriques S47, sont bien dispersées dans la matrice de HPMC, comme la montre la photo MET de la Figure 6-19. D'ailleurs, les diffusions de neutrons aux petits angles (SANS), réalisées sur les films mixtes HPMC/S47 pour des fractions volumiques en silice inférieures à 0.2, ont confirmés que les particules de silices élémentaires se comportent comme des sphères dures selon le modèle de Percus-Yevick (Figure 6-29). La vérification du modèle de Guth & Gold, pour des fractions volumiques de l'ordre 0.2, confirme la bonne dispersion des silices nanométriques dans la matrice de HPMC. Puisque les silices S47, restent dispersées

durant toute le processus de séchage cela signifie que les forces de déplétions dans une matrice HPMC sont négligeables.

Ce résultat peut être expliqué par les différences d'affinité des silices pour les polymères PVA et HPMC et par les différences entre les paramètres de Flory. L'énergie d'adsorption du HPMC est très nettement supérieure à celle du PVA (Tableau 6-5). De plus le paramètre de Flory du HPMC ($\chi=0.46$) montre que les interactions HPMC-eau sont nettement plus fortes que les interactions PVA-eau. Le HPMC a une forte affinité pour l'eau adsorbée à la surface des silices précipitées et ne se désorbe donc pas de la surface de celles-ci. En outre le polymère HPMC est un polymère rigide, ce qui limite les effets de la transition d'un état dilué à semi dilué. La différence de taille entre la silice et le HPMC est plus conséquente que celle avec le PVA, limitant fortement les effets des forces de déplétion.

Dans le cas du HPMC, on peut supposer que les particules de silices sont protégées de l'agrégation par la protection stérique induite par le HPMC adsorbée à la surface des silices [176], qui ne déplete pas et qui ne favorise pas la formation de clusters.

7.1.5 Influence de la structure sur les tests mécaniques.

Des particules ou des agrégats bien dispersés agissent comme des points de réticulations physiques et augmentent les propriétés physiques des polymères [177] [94], alors que des particules mal dispersées engendrent l'inverse [96]. De nombreuses études ont d'ailleurs montré que l'augmentation de ces propriétés physiques est due à l'accroissement des liens entre les particules et les polymères adsorbés, et donc avec l'élévation de la fraction volumique des particules dans le liant [90] [95] [97] [100] [179]. Toutefois d'autres études ont plutôt mis en évidence, que l'augmentation de la quantité de silice induisait une légère diminution de l'élongation et de la tension à la rupture [92].

Pour le PVA, l'élongation à la rupture diminue avec l'augmentation de la fraction volumique de la silice dans le liant. Un tel comportement est généralement observé dans le cas d'un composite formé de composants totalement différents [101]. Cet effet semble indépendant du pH, et donc insensible aux différences d'affinité du PVA pour la surface

des silices et ses groupements silanols. Par contre, pour la tension à la rupture, l'influence du pH est visible uniquement pour les plus hautes fractions volumiques, de l'ordre de 0.1. En effet jusqu'à cette valeur, la tension à la rupture augmente d'environ 40%, quelque soit le pH par rapport à la valeur obtenue pour le polymère seul, ce qui indique un effet renforçant des silices dans le composite. Après quoi la tension à la rupture se stabilise pour les deux pH, jusqu'à une fraction volumique en silice environ égale à 0.25 où elle chute brutalement pour pH 9.

Ce comportement renforçant, pour les faibles fractions volumiques (de l'ordre de 0.1), et identique aux deux pH, s'explique par la grande similitude de structure (Figure 6-33, Figure 6-18 A et B), où les particules élémentaires de silices sont relativement bien dispersées, ce qui a pour conséquence de favoriser une meilleure dissipation viscoélastique de l'énergie, induite par l'imposition d'une contrainte au matériau composite polymère – silices. En fait, à une fraction volumique donnée, plus la répartition des silices dans le liant est homogène, plus le procédé de dissipation énergétique sera efficace, et plus le composite sera résistant aux déformations. Ensuite, avec l'augmentation de la contrainte, l'énergie ne se dissipera plus de façon viscoélastique, mais par la rupture même des clusters de silices et par la propagation de cette fracture. Cet effet est d'ailleurs bien visible sur les images MEB (Figure 6-34), où la rupture cohésive des clusters de silices est observée.

L'effet renforçant des silices est effectif pour les fractions volumiques de l'ordre de 0.1, après quoi, la tension à la rupture se stabilise. A partir de cette valeur, les silices ajoutées au composite n'augmentent pas le nombre de nouveaux objets dispersés dans la matrice polymérique, d'où la déviation du modèle de Guth & Gold observée sur la Figure 6-33 pour cette fraction volumique. En fait, les particules ajoutées viennent plutôt s'agréger sur les clusters déjà existants, dont la taille et la densité augmentent avec la fraction volumique de la silice dans le composite (Figure 6-26, Figure 6-24). L'effet d'accroissement de la taille des clusters s'accompagne aussi par une diminution de la distance interparticulaire (Figure 6-25). Privilégiant donc leur agrégation dans les clusters, et les contacts avec d'autres silices, le nombre de particules élémentaires, dont la surface n'est plus accessible au polymère, augmente. Par conséquent, le nombre total des points d'attachement entre le polymère et les silices dans le composite reste

approximativement constant, d'où une stabilisation de l'effet renforçant lorsque la fraction volumique totale en silice dans le composite croît de 0.1 à 0.25. Toutefois l'accroissement de taille des clusters peut aussi expliquer le plafonnement du rapport (σ/σ_0) , alors que la diminution des distances interparticulaires fragilise les clusters, où les interactions PVA/SiO₂ sont progressivement remplacées par des interactions SiO₂/SiO₂.

Ensuite, pour des plus fortes fractions volumiques, supérieures à 0.25, différentes structures sont observées selon le pH. La plus grande affinité du PVA pour la surface de la silice à pH 5, conduit à une meilleure dispersion des particules élémentaires dans le composite (Figure 6-18 C, Tableau 6-8), et la tension à la rupture pour de fortes fractions volumiques reste élevée grâce à une meilleure dispersion énergétique de la contrainte. Dans le même temps, la faible affinité du PVA pour la surface de la silice à pH 9, engendre une faible interaction entre le polymère et les silices, qui vont grossir les clusters avec l'augmentation de leur fraction volumique dans le composite. Les clusters, qui d'ailleurs collapsent au dessus d'une fraction volumique critique (0.25), forment un large réseau interconnecté (Figure 6-18 D), qui modifient les propriétés mécaniques du composite, qui devient très cassant, et pour lequel la tension à la rupture chute brutalement. Les clusters s'étendent alors sur tout le volume du composite et créent un réseau infini tridimensionnel [90] [87], à l'intérieur duquel le polymère est alors encastré dans un réseau de silices, et non plus l'inverse, comme à pH 5, où les silices sont incorporées à une matrice polymérique. D'ailleurs la fraction volumique critique, à pH plus acide (pH 5), où la tension à la rupture chute fortement, n'est pas observée dans la gamme de mesures effectuées pour cette expérience.

Dans le cas du HPMC, l'élongation à la rupture et la tension à charge maximale diminuent avec l'augmentation de la fraction volumique en silice dans le composite. Les silices, bien que dispersées de façon homogène, n'ont donc pas l'effet renforçant escompté, comme c'est le cas pour le PVA, lorsque que la fraction volumique dans le composite est faible. Dans le cas du HPMC, la présence de particules de silices n'a pas d'effet positif sur la dissipation énergétique, s'effectuant de façon viscoélastique. Dans ce cas précis, les particules n'agissent pas comme des 'barrières', qui stoppent ou qui

ralentissent la croissance et la propagation de la fracture de la matrice de polymère [92], mais contribuent plutôt à augmenter l'hétérogénéité du système, en le rendant plus fragile. Cette baisse de résistance à la contrainte s'explique par la formation de vide dans la couche de polymère autour des particules lorsque la concentration en particules augmente. L'apparition de ces vides autour des particules provient de la faible interaction, c'est-à-dire de la faible quantité de HPMC adsorbée à la surface des silices, exprimée dans le Tableau 6-6 à travers la densité de surface à saturation du polymère (Γ) et la concentration de polymère dans la couche adsorbée à saturation (ϕ_s). Le fait que ces deux valeurs soient faibles dans le cas du mélange HPMC/S47, s'apparente dans d'autres études à un mauvais mouillage de la surface des silices par le polymère [92]. L'augmentation de la quantité de particules dans le composite est alors néfaste pour le renforcement des composites, puisque la propagation de la fracture est favorisée par la présence et l'accroissement des vides autour des silices [98], qui affaiblissent la résistance du matériau.

7.1.6 Corrélation des différents résultats pour le composite PVA/S47.

Les résultats obtenus par des mesures de taux de gonflement corrélaient aussi bien les observations MET, que les tests mécaniques. En effet, quelque soit le pH, le taux de gonflement moyen du composite diminue avec l'augmentation de la fraction volumique moyenne dans le film (Figure 6-21). La prise d'eau, c'est-à-dire le taux de gonflement moyen du film de PVA seul, est de l'ordre de 6. Toutefois, il est tout à fait normal que l'augmentation de la quantité de silice dans le composite induise une diminution de la capacité de regonflement du composite, dans la mesure où, les silices ne regonflent pas. Par contre, à fractions volumiques égales, la différence de regonflement en fonction du pH (Figure 6-21), s'explique par un arrangement structural différent des silices dans la matrice de polymère. En regroupant par exemple, les différentes mesures effectuées sur les films mixtes PVA-S47, des structures sont déduites à pH 5 et 9 :

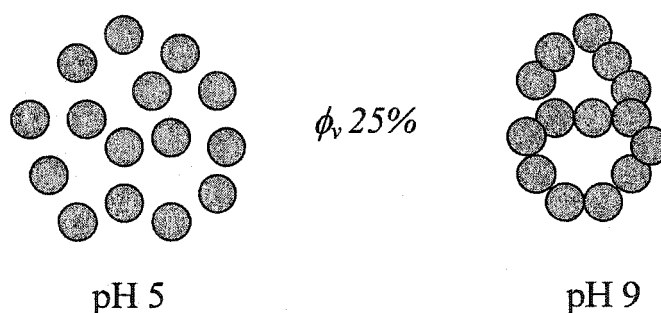


Figure 7-6 : Schéma représentatif de la structure des films mixtes PVA-clusters de S47 selon le pH pour une fraction volumique en silice de 0.25.

Les structures formées à pH 9 et 5 sont en accord avec les images MET obtenues (6.5.1) et permettent d'expliquer les résultats obtenus par tests mécaniques (6.5.4) et par mesures de gonflement (6.5.2).

Pour les fractions volumiques les plus fortes, la structure à pH 9, correspond à un réseau de clusters à l'intérieur duquel le polymère est enfermé [178] [179] [180] [181]. La structure ainsi formée, restreint donc le gonflement du polymère en gênant son expansion par la prise d'eau, et détériore les propriétés mécaniques du film composite puisque c'est la résistance du réseau de clusters qui est testé, et non plus celle du polymère. Pour une fraction volumique de l'ordre de 0.25, la structure à pH 5 est quant à elle formée de clusters et de particules élémentaires. L'arrangement qu'ils y forment au sein de la matrice polymérique, restreint beaucoup moins le gonflement du polymère qu'à pH 9, puisque celui-ci n'est pas enclavé dans un réseau tridimensionnel de clusters et conserve une certaine capacité d'expansion lorsqu'il est immergé dans l'eau [182]. Dans le même temps, la contrainte qui est appliquée au composite à pH 5, teste la résistance du matériau composite, où ce sont les particules de silices qui sont enfermées dans une matrice polymérique.

Les interactions polymères – silices nanométriques, à travers les interactions PVA- S47, et la formation des liaisons hydrogènes, expliquent la formation ou non des clusters et renseignent sur l'arrangement structural de silices élémentaires dans une matrice polymérique, que ce soit par l'emploi de méthodes directes telles que la diffusion de neutrons aux petits angles (SANS) et la microscopie électronique à

transmission (MET), ou de méthodes indirectes telles que des tests mécaniques ou des mesures de regonflement de la matrice.

7.2 Etude du système appliqué : Polymères – Agrégats poreux de silices.

Le but est de comprendre l'influence de la porosité et de la structure de ces agrégats sur les interactions polymères – silices, tout en se référant aux résultats obtenus dans le cas des systèmes modèles.

7.2.1 Adsorption des polymères sur les agrégats poreux.

Les interactions en terme d'isotherme d'adsorption sont avant tout discutées en considérant les interactions entre le PVA 107 kg/mol et les silices. Les mesures réalisées sur les autres polymères permettront d'étoffer et de confirmer les résultats obtenus et discutés avec ce PVA.

Les quantités de PVA adsorbées par les agrégats poreux sont présentées sur la Figure 6-35, et les valeurs de saturation des surfaces sont comparées à celle des silices élémentaires où 100 % de la surface est accessible au PVA.

Comme pour les silices modèles, les quantités adsorbées à saturation pour les agrégats poreux dépendent des propriétés de chimie de surface des silices et de la nature du polymère (Tableau 6-8, 6.4.4). Pour une masse molaire équivalente ($M_w = 10^5 M$), les quantités adsorbées pour un même agrégat poreux, sont plus importantes pour le PEO que pour le PVA à pH 9 (nature du polymère), et dans le même temps, elles sont plus importantes pour le PVA à pH 5 que pour le PVA à pH 9 (chimie de surface).

Toutefois la structure des différents agrégats apporte un nouveau paramètre au processus d'adsorption. Tout d'abord, les plus faibles densités de saturation observées pour les agrégats poreux, comparativement à la valeur de référence ($\Gamma_{\text{poreux}}/\Gamma_{\text{sphere}} < 1$) prouvent que toute la surface BET n'est pas accessible aux molécules de polymères.

Pour comprendre l'effet de la structure poreuse sur l'adsorption, le rayon de giration du polymère est confronté à la taille des pores de l'agrégat. Lorsque le polymère s'adsorbe dans des pores plus petits que son rayon de giration, deux effets contraires s'affrontent. La perte d'entropie, due à la déformation du polymère s'oppose alors au

gain d'enthalpie, induit par la formation de liaisons hydrogènes [183]. En fait, plus la taille d'un même polymère augmente, comparativement à celle des pores, et moins la macromolécule accède à la structure poreuse de l'agrégat, puisque la déformation nécessaire (perte d'entropie) pour accéder à la même surface qu'un polymère plus petit et créer le même nombre de liaisons hydrogènes (gain d'enthalpie) augmente. L'adsorption est donc favorisée si la taille d'un même polymère diminue, ou que son affinité pour la surface croît et c'est donc la balance entre la déformation (perte d'entropie) et la formation de liaisons hydrogènes (gain d'enthalpie) qui dicte l'ampleur de la densité de surface à saturation pour les agrégats poreux.

Cependant, il faut également tenir compte du fait que le polymère subit une déformation lors de l'adsorption, même dans le cas de sphères non poreuses, où toute la surface est accessible. En effet, dans le cas du PVA 107 kg/mol par exemple, sa taille avant adsorption, décrite par son rayon de giration, est de 15 nm , alors que l'épaisseur maximale de PVA adsorbée à saturation pour les silices modèles est de 10 nm à pH 5. Il est alors attendu qu'une épaisseur adsorbée inférieure à 10 nm soit une barrière additionnelle à l'adsorption, c'est-à-dire que l'adsorption de PVA sera plus favorable avec des pores supérieurs à 10 nm , où la déformation du polymère sera moindre.

D'après les mesures de porosité au mercure effectuées précédemment (Tableau 6-2), la majorité des pores sont plus petits que 10 nm pour SNP1, alors qu'ils sont supérieurs à cette valeur pour SNP2. Dans ces conditions, la plupart des pores de SNP1 sont inaccessibles au PVA, inversement à SNP2. En comparant les densités de surface à saturation à pH 5 des agrégats poreux à la valeur de référence ($\Gamma_{\text{poreux}}/\Gamma_{\text{sphere}}$), moins de 20 % de la surface de SNP1 est accessible au PVA contre plus de 50 % dans le cas de SNP2. Dans ces conditions, c'est plutôt l'épaisseur de polymère adsorbée à saturation sur les silices élémentaires, qu'il convient de comparer à la taille du pore pour expliquer l'accessibilité de la surface poreuse des agrégats aux polymères. D'ailleurs, l'épaisseur adsorbée correspond à la plus petite dimension caractéristique de l'adsorption et c'est elle qui joue le rôle de facteur limitant au niveau de l'adsorption dans les structures poreuses.

Pour bien voir l'influence des rapports de taille entre l'épaisseur de polymère adsorbée et les diamètres de pores, il suffit de comparer le pourcentage de surface

accessible lorsque la dimension du polymère change. Lorsque l'épaisseur de PVA adsorbée passe de 10 nm (PVA 107 kg/mol) à 6 nm (PVA 17 kg/mol) sur les silices élémentaires, le pourcentage de surface poreuse occupée ($\Gamma_{\text{poreux}}/\Gamma_{\text{sphere}}$) augmente quelque soit la structure de l'agrégat poreux, puisque le polymère accède alors à des pores plus petits. Ces résultats sont également confirmés par les expériences réalisées sur le PEO, où l'augmentation du pourcentage de surface recouverte augmente lorsque l'épaisseur adsorbée et le rayon de giration du PEO diminuent. La corrélation entre ($\Gamma_{\text{poreux}}/\Gamma_{\text{sphere}}$) et (d_p/δ) est bien décrite avec SNP1 et SNP2, mais n'est pas vérifiée avec AGS4 pour un même polymère. Pourtant lorsqu'on compare AGS4 pour un polymère de même nature mais de différentes tailles (M_w et R_G), on retrouve la corrélation. Ceci suggère que soit la surface spécifique (S_p) et par conséquent la valeur au plateau (Γ), soit le diamètre de pore (d_p) est erronée pour AGS4. Il apparaît donc nécessaire de vérifier ces différentes valeurs et d'effectuer de nouvelles mesures pour caractériser l'agrégat AGS4.

Pour finir, les limites de saturation à pH 9 sont très faibles quelque soit l'agrégat, où environ 5% de la surface est accessible au PVA. Cela illustre parfaitement la faible affinité du PVA pour la surface de la silice à ce pH. En même temps, pour les agrégats poreux, cela signifie que le gain d'enthalpie potentielle, induit par la formation de liaisons hydrogènes est trop faible pour contrebalancer la perte d'entropie, due à la déformation du polymère, et que dans ces conditions aucune adsorption significative n'est observée. Dans le même ordre idée, pour une taille équivalente et pour un même pH, le PEO, qui a une meilleure affinité pour la surface de silice (6.4.4), couvre une surface poreuse plus importante que le PVA comparativement à la valeur de référence (Tableau 6-8). En effet le gain d'enthalpie potentielle, due à une meilleure affinité du PEO pour la surface de la silice est assez important pour contrebalancer la perte d'entropie, due à la déformation du polymère, et accéder à des pores plus petits et couvrir un plus grand pourcentage de surface.

L'adsorption de polymère sur les agrégats poreux dépend donc de la chimie de surface de la silice, de l'affinité du polymère pour cette surface, et du rapport entre

l'épaisseur de polymère adsorbée et le diamètre d'accès des pores. Ce dernier aspect est bien visible dans les cas du PVA et du PEO, où plus l'épaisseur adsorbée est grande et moins il a accès à la surface poreuse. Le HPMC, quant à lui, s'adsorbe en très petite quantité à la surface des silices élémentaires, à cause de la très grande taille de sa chaîne et l'encombrement stérique ainsi créée, empêche l'adsorption d'autres chaînes à la surface des silices (Tableau 6-6). Les résultats présentés pour le HPMC ne concernent que les agrégats SNP2 et AGS4, dont le diamètre d'accès des pores est de l'ordre de 20 à 40 nm, alors que l'épaisseur de HPMC adsorbée sur les silices nanométriques est égale à 15 nm. Dans ces conditions, le HPMC a accès à la grande majorité des pores de ces agrégats et le pourcentage de surface poreuse accessible au polymère, est relativement proche de la valeur de référence, puisque le rapport ($\Gamma_{poreux}/\Gamma_{sphere}$) est proche de 1.

Un autre aspect intéressant de l'adsorption de polymère sur les poreux réside dans le fait de comparer le rapport de concentration dans les pores par rapport à celle sur les sphères ($\phi_{poreux}/\phi_{sphere}$) ou le rapport de la concentration dans les pores par rapport à la concentration critique (c_{poreux}/c^*) avec la taille du polymère (Tableau 6-8).

D'après la Figure 7-7 et la Figure 7-8, il existe une relation d'échelle entre la concentration relative de polymères dans les pores et la taille de celui-ci. Quelque soit l'agrégat poreux et le polymère, plus la taille de la macromolécule en solution est importante, plus sa concentration dans les poreux est élevée comparativement à la concentration de polymère adsorbée sur les silices sphériques (Figure 7-7), et comparativement à sa concentration critique en solution (Figure 7-8).

L'analyse de ces résultats met en évidence la concentration du polymère dans les poreux par rapport à une surface externe. Le fait que ces relations existent quelque soit le polymère, signifie apparemment que cet effet est indépendant de la flexibilité du polymère, de son affinité pour la surface de la silice ou pour l'affinité polymère - solvant (χ).

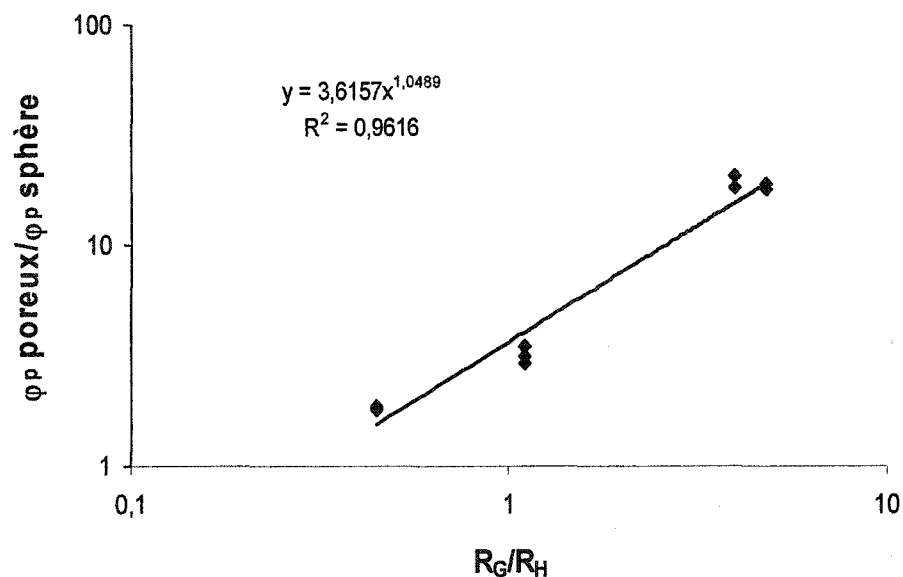


Figure 7-7 : Loi d'échelle reliant le rayon de giration des polymères aux concentrations de polymères dans les couches adsorbées sur les agrégats poreux comparativement à la concentration sur les sphères élémentaires.

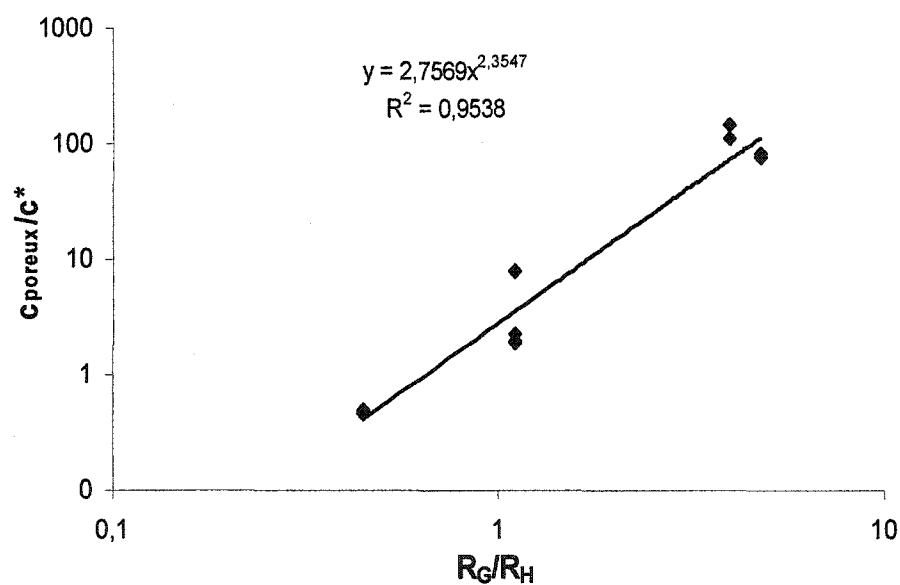


Figure 7-8 : Loi d'échelle reliant le rayon de giration des polymères à la concentration de polymère adsorbé dans les poreux par rapport à la concentration critique du polymère en solution.

La différence d'adsorption de polymères sur une surface concave (pore de l'agrégat) ou sur une surface convexe (particule élémentaire), représentée à la Figure 7-9, s'explique par une perte d'entropie de conformation de la pelote statistique moins importante lors de l'adsorption sur une surface concave. En effet, il a été démontré précédemment que plus la taille du polymère est importante par rapport à celle de la particule élémentaire (R_G/R_H), et plus le polymère se déforme (δR_G) pour s'adsorber sur la surface convexe de celle-ci (Figure 7-1). Cette déformation, très coûteuse en énergie du point de vue entropique sera moins importante dans le cas d'une surface concave, et la concentration de polymère dans le volume poreux (surface concave) sera plus élevée que la concentration du polymère autour de la particule de surface convexe.

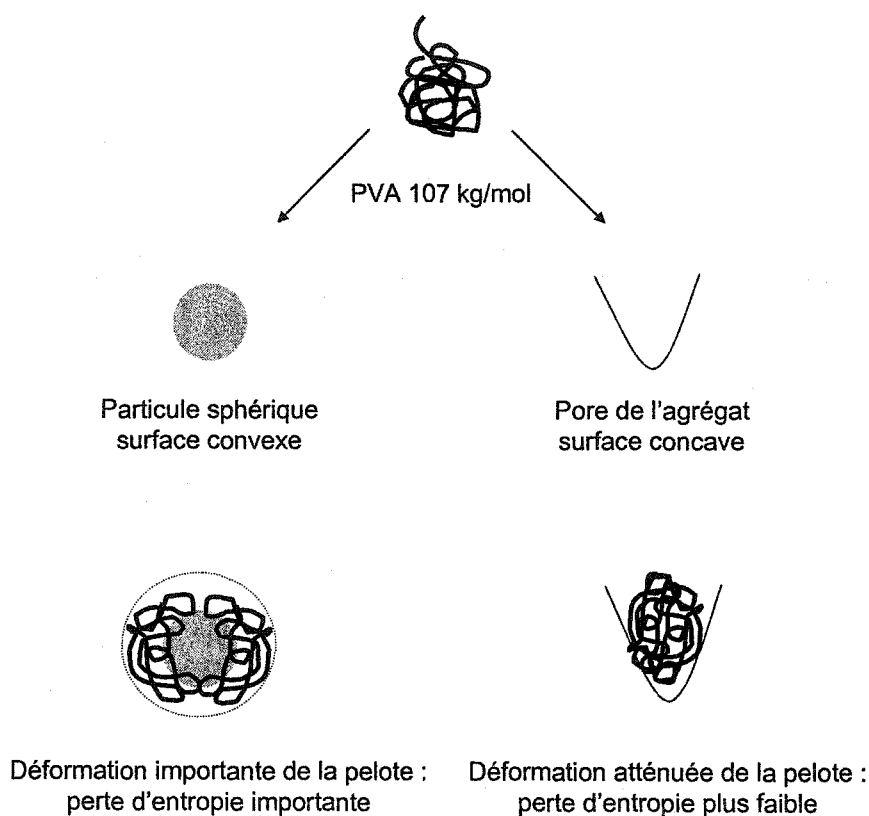


Figure 7-9 : Représentation schématique de l'adsorption de PVA 107kg/mol sur une surface convexe et sur une surface concave.

7.2.2 L'organisation structurale.

L'organisation structurale des agrégats poreux SNP1, SNP2 et AGS4 dans le PVA est discutée, à différents pH en tenant compte des images MET (Figure 6-18) et des mesures de taux de gonflement (Figure 6-41).

En terme de taux de gonflement, l'incorporation des agrégats poreux à la matrice de PVA restreint le gonflement. Comme pour les silices modèles, cela s'explique tout d'abord par le fait que les silices elles-mêmes ne gonflent pas (7.1.6), et donc la prise d'eau par le film diminue avec l'augmentation de la fraction volumique en silice dans le composite. Dans le cas des agrégats poreux, la pénétration du PVA dans les pores restreint sa capacité de prise d'eau et de regonflement, une fois qu'il est piégé dans la structure de ceux-ci. Mais, puisque le regonflement est identique à pH 5 et 9 pour les agrégats poreux SNP1 et AGS4, alors que la quantité de polymère adsorbée est très différente (plus importante à pH 5 qu'à pH 9), ce dernier effet n'est manifestement pas prépondérant [184]. Cela reflète surtout que le volume de polymère qui a pénétré dans la structure poreuse est relativement faible par rapport à celui en solution.

Le taux de gonflement est identique pour tous les agrégats poreux quelque soit le pH, sauf pour SNP2 à pH 5, qui a une moins grande capacité de prise d'eau que les autres agrégats pour une même fraction volumique en silice. Cette différence de gonflement s'explique par un arrangement structural distinct de la part de SNP2 à pH 5, pour lequel le PVA a plus d'affinité dans ce cas précis. Dans le cas de SNP1, l'adsorption de PVA est faible, et la silice a peu d'affinité pour le polymère, à cause de la structure même de l'agrégat poreux, à l'intérieur duquel le PVA ne peut pénétrer. Cela est d'autant plus vrai à pH 9, où le PVA a encore moins d'affinité pour la surface de la silice. Dans ces conditions, lors du procédé de séchage, et de la même façon que les silices élémentaires, une faible affinité induit une l'attraction plus forte que la répulsion. Il y a alors séparation de phases au niveau des films mixtes, visibles sur les images MET (Figure 6-40), avec d'un côté des zones riches en polymère, et de l'autre, une structure compacte, formée par les agrégats de silices qui ont collapsé. La faible affinité du PVA pour l'agrégat poreux AGS4 aux deux pH et pour l'agrégat SNP2 à pH 9 (Figure 6-35), conduit à la même structure que dans le cas de SNP1 (Figure 6-40).

L'agrégat poreux SNP2 à pH 5 ne suit pas le même profil de regonflement que les autres produits. A ce pH, le PVA a une meilleure affinité pour la surface des silices, mais contrairement à l'agrégat SNP1, l'agrégat SNP2 possède une structure poreuse plus ouverte, à laquelle le polymère accède en plus grande quantité, 50 % ici contre 5 à 20 % dans les autres cas. Les agrégats SNP2, qui ont une meilleure affinité pour le liant, sont mieux dispersés dans la matrice de polymère et forment un réseau d'agrégats, qui s'étend à tout le composite lorsque la fraction volumique en silice augmente, et qui emprisonne en son sein de larges domaines de polymère (Figure 6-40). La structure formée par l'agrégat poreux SNP2 à pH 5, et l'inclusion de polymères à l'intérieure de celle-ci, génère une prise d'eau moins importante que pour l'autre structure observée, où le polymère conserve une plus grande capacité de regonflement [101].

L'arrangement des agrégats poreux à l'intérieur de la matrice de polymère dépend donc, de la même façon que les silices élémentaires, de la chimie de surface des silices. En effet à pH 9, où les interactions sont faibles, les agrégats poreux, pour les mêmes raisons que les silices modèles, ne sont pas bien dispersés dans le PVA, et forment des structures compactes, telles que les clusters. Mais, cet arrangement structural, contrairement aux silices modèles, dépend aussi des structures mêmes des agrégats poreux et de leurs influences sur les interactions avec le polymère. A pH 5, les silices modèles, qui ont plus d'affinité avec le PVA qu'à pH 9, y sont mieux dispersées, alors que pour les agrégats poreux, cela dépend surtout de la capacité du PVA à mouiller la surface de l'agrégat, dépendamment de sa structure. Si le polymère, qui a une bonne affinité pour la silice à pH 5, a un accès suffisant à la surface de l'agrégat (cas de SNP2), alors celui-ci sera bien dispersé dans le film mixte. Dans le cas contraire, malgré une bonne affinité pour la surface de la silice, si l'accès à celle-ci est limité par la structure de l'agrégat (cas de SNP1), les silices ne sont pas bien dispersées dans le liant.

En clair, si le polymère ne mouille pas la surface de la silice à cause d'un accès limité à celle-ci, que ce soit pour des raisons structurales, et/ou pour des raisons d'affinité, liées à la chimie de surface (pH, force ionique), les silices ne seront pas bien protégées contre l'aggrégation, lors du procédé de séchage, et ne seront pas bien dispersées dans la matrice de polymère, une fois le film composite formé.

7.3 Application au couchage et à l'imprimabilité des papiers.

7.3.1 Introduction.

Après avoir étudiées, les interactions entre des polymères neutres et les agrégats poreux afin de comprendre l'influence de celles-ci sur l'arrangement structural de ces silices, utilisées comme agents de rétention d'encre, au sein d'une matrice polymérique, le but de cette dernière partie est de comprendre en quoi cette structure influence les propriétés d'impression des saucés de couchage.

Pour cela des tests d'impressions ont été réalisés, à l'aide d'une imprimante jet d'encre commercial, sur des films secs et des papiers couchés par différents mélanges polymère – silices (5.14 et 5.15). Les caractères typographiques obtenus ont fait l'objet d'une étude visant à déterminer leur niveau de gris et leurs surfaces directement reliées à la capacité de rétention en surface des pigments de l'encre. En fait le niveau de gris s'apparente à la quantité d'encre qui est restée en surface. Plus il est important, et moins les pigments de l'encre ont pénétré profondément dans le couchage ou dans le papier [185], c'est-à-dire que le niveau de gris renseigne sur la pénétration normale des pigments de l'encre. La surface, quant à elle, exprime simplement la diffusion latérale de l'encre. Plus elle est importante, et moins l'encre ne sera restée à l'endroit où elle avait été préalablement déposée.

Dans ces conditions, une impression de qualité s'appuie à la fois sur un niveau de gris élevé et une surface d'impression faible, synonyme de faibles diffusions normales et latérales. Il est alors intéressant, afin de comparer qualitativement les impressions obtenues avec les diverses mélanges de s'appuyer sur un indice, dit d'«indice de qualité d'impression (*IQI*)» et qui se calcule simplement, en divisant le pourcentage de niveau de gris par la surface. Plus cet indice est fort et meilleure est l'impression d'un couchage à l'autre.

7.3.2 Influence du couchage sur la qualité d'impression.

Les résultats d'impressions, où le PVA est par exemple, le liant des saucés de couchages, sont présentés sur le Tableau 6-10. L'utilisation du PVA seul dégrade fortement la qualité de l'impression. Pour un papier commercial non couché, de part sa porosité propre, l'encre déposée à sa surface pénètre profondément au sein de la feuille

sans diffusion latérale, d'où un faible niveau de gris et une faible surface d'impression observés. L'ajout de PVA à la surface du papier, bouche la porosité naturelle de celui-ci en rendant sa surface imperméable à l'encre. Celle-ci ne peut plus pénétrer en profondeur, et diffuse latéralement à la surface du couchage. D'ailleurs quelque soit le polymère utilisé, mais avec des différences plus ou moins marquées, toutes les sauces de couchage ont tendance à diminuer la pénétration normale de l'encre, tout en augmentant sa diffusion latérale, comparativement au papier seul, puisque les niveaux de gris et les surfaces imprimées augmentent. Cela signifie donc que, les sauces de couchage employées ici gardent mieux l'encre en surface mais n'arrivent pas encore à la maintenir exactement à l'endroit où elle a été déposée, sauf quelques exceptions.

De plus, il est intéressant de voir que les irrégularités de la surface ont un effet sur la qualité de l'impression. En effet, les indices de qualité d'impression obtenus pour les différents mélanges, que ce soit avec le PVA ou le HPMC comme liant, sont beaucoup plus importants pour les films secs que pour les échantillons couchés sur le papier (Tableau 6-9, Tableau 6-10 et Tableau 6-11). La dégradation de la qualité d'impression entre le film et le mélange couché s'explique par les irrégularités de surface du papier support, dont la rugosité altère l'uniformité, l'homogénéité et la distribution de la sauce de couchage alors appliquée à la surface du support. Ces irrégularités de surface sont responsables d'une perte d'indice de qualité d'impression (*IQI*) de l'ordre de 2 à 3 %.

7.3.3 Influence de la porosité et de la structure des agrégats sur la qualité d'impression des papiers couchés.

Dans le cas du PVA, les résultats obtenus avec différents agrégats poreux sont présentés sur le Tableau 6-9. L'utilisation du PVA seul dégrade donc les propriétés d'impression comme cela a été expliqué ci-dessus. Dans le même temps, l'emploi de structures très ouvertes (bâtonnets, AGS4) ou très fermées (S47), et qui n'ont pas une porosité adéquate en terme de volume et de diamètres d'accès, n'améliore que très faiblement la qualité d'impression par rapport au polymère seul. En effet, le niveau de gris obtenu ne progresse que de deux à trois points. Il est de 85 % pour ces agrégats contre 83 % pour le PVA et 82 % pour le papier référence, alors que la surface imprimée se rapproche un peu plus de la surface minimale du papier seul.

La partie la plus intéressante concerne les agrégats SNP1 et SNP2, qui ont une porosité intermédiaire, et qui s'agencent dans le polymère de façons différentes selon leur structure et leurs interactions avec le polymère (7.2.2). Les agrégats poreux SNP1 à pH 5 sont moins bien dispersés dans la matrice de PVA (Figure 6-40 A) que les agrégats SNP2 au même pH (Figure 6-40 B), et la surface accessible au polymère ($\Gamma_{\text{poreux}} / \Gamma_{\text{sphère}}$) est plus faible (Tableau 6-8). Bien que le volume poreux initial de SNP2 soit un peu plus important (Tableau 6-2), le volume poreux effectif de SNP1, c'est-à-dire non rempli par le PVA, demeure plus élevé que le volume effectif de SNP2. Cela signifie que l'espace poreux disponible à l'encre est plus important dans le cas de SNP1 puisqu'une moins grande quantité de polymère occupe le volume poreux normalement réservé pour la rétention de la phase liquide de l'encre. D'ailleurs la qualité d'impression en terme de niveau de gris et de surface est bien meilleure dans le cas de SNP1 à pH 5 que dans le cas de SNP2 au même pH, dont les résultats se situent au niveau de ceux du PVA (Tableau 6-9). L'utilisation de l'agrégat SNP1 à pH 5, augmente fortement la capacité de rétention d'encre du couchage. En effet le pourcentage de niveau de gris est de l'ordre de 90 % pour SNP1 contre 83 % au PVA et 82 % au papier référence, indiquant un fort maintien de l'encre en surface. Mais en même temps, la surface imprimée est proche de la surface de référence, avec seulement une augmentation de l'ordre de 8 % contre 33 % avec le PVA. L'agrégat SNP2 ne possède quant à lui plus aucun volume poreux, entièrement rempli par le PVA. Malgré le fait qu'il soit mieux dispersé dans le film composite que le SNP1, l'ajout de SNP2 n'augmente en aucun cas la qualité d'impression, mais se trouve au contraire au même niveau que le PVA.

Tous ces résultats mettent bien en évidence l'importance de conserver un volume poreux effectif conséquent, capable de retenir la partie aqueuse de l'encre. Ce volume poreux effectif sera d'autant plus important, que le polymère aura un accès limité à la surface poreuse de l'agrégat. D'ailleurs plus le rapport de taille entre le diamètre d'accès du pore et l'épaisseur de polymère adsorbée (dp/δ) est faible, et plus cette limitation d'accès est réelle et forte. L'impression obtenue est alors de meilleure qualité puisque la capacité de rétention est plus grande. Ces résultats sont valables aussi bien dans le cas de l'impression directe sur les films composites (Figure 7-10), que sur les papiers couchés (Figure 7-11).

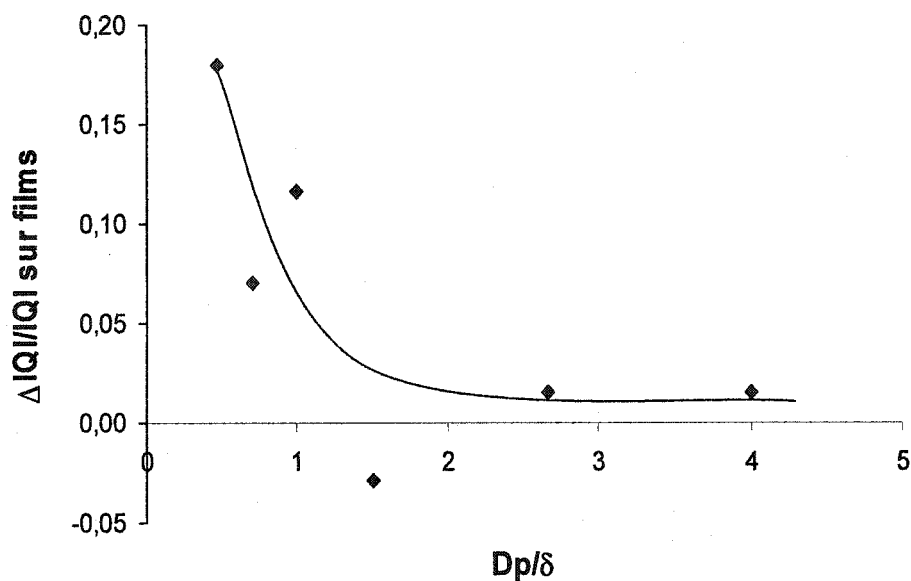


Figure 7-10 : Qualité d'impression des films à base de PVA pour les différents agrégats poreux en fonction du rapport de taille entre le diamètre de pores et l'épaisseur de polymère adsorbée.

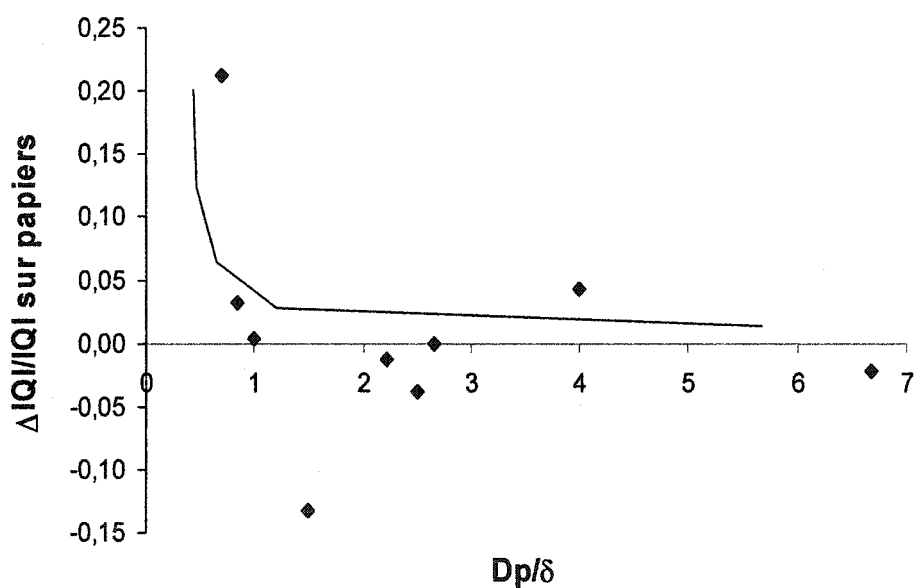


Figure 7-11 : Qualité d'impression des papiers couchés à base de PVA pour les différents agrégats poreux en fonction du rapport de taille entre le diamètre de pores et l'épaisseur de polymère adsorbée.

Outre le PVA, le couchage à base de PEO confirme ce résultat, puisqu'une meilleure qualité d'impression est obtenue avec l'agrégat SNP2 (Tableau 6-11), quand l'épaisseur de PEO adsorbée augmente (dp/δ diminue), en même temps que diminue le pourcentage de surface occupée par le polymère (Tableau 6-8).

En ce qui concerne le HPMC, les résultats d'impressions sont présentés sur le Tableau 6-11. L'emploi de HPMC seul augmente la qualité d'impression, et l'ajout d'agrégat poreux à ce liant n'apporte rien en terme de qualité d'impression, puisque tous ces couchages ont un indice de qualité d'impression relativement proche. Toutefois, l'emploi d'agrégat poreux améliore légèrement le niveau de gris en empêchant la pénétration normale de l'encre alors que la surface imprimée est un peu plus élevée, d'où une légère augmentation de la diffusion latérale. Le peu de différences entre les silices élémentaires et les agrégats poreux s'explique par le fait que ces agrégats ont un pourcentage de surface occupée proche de la référence, où le rapport ($\Gamma_{\text{poreux}}/\Gamma_{\text{sphère}}$) est élevé et proche de 1 (Tableau 6-8). Le polymère accède, comme pour les silices élémentaires, à quasiment toute la surface des agrégats. Dans ces conditions, aucun volume poreux n'est plus disponible pour la rétention d'encre, et les résultats obtenus avec les poreux sont identiques à ceux des silices modèles et du polymère seul. Les résultats obtenus avec le HPMC sur les films vérifient tout de même bien les concepts développés avec le PVA et le PEO.

Tous les résultats obtenus, en terme de qualité d'impression mettent en évidence l'importance d'avoir un volume poreux effectif suffisamment important pour retenir l'encre là où elle a été déposée. Celui-ci dépend bien entendu du volume poreux initial et de la quantité de polymère qui a eu accès à la surface poreuse de l'agrégat. Moins le polymère accède à la surface poreuse des agrégats, dépendamment de la structure de ceux-ci et de son affinité pour la surface de la silice, et plus le volume poreux effectif est conséquent. Dans ces conditions, la qualité d'impression est meilleure car la capacité de rétention d'encre est plus importante.

CHAPITRE 8 - CONCLUSION.

Le but final de cette étude était d'explorer une voie originale pour définir un mode de couchage pour élaborer des papiers à impression « jet d'encre » couleur haute définition.

Dans un premier temps, une approche fondamentale a été utilisée pour mettre en lumière les paramètres pertinents contrôlant la formation de films composites sur un système modèle composé d'un polymère et de particules de silice nanométriques de distribution en taille parfaitement maîtrisée. En particulier, l'étude s'est attachée à montrer le rôle des interactions entre un polymère neutre et des particules de silices de tailles nanométriques sur l'arrangement structural de celles-ci dans le matériau composite en cours de formation et dans le film final.

Dans un deuxième temps, l'objectif était d'extrapoler les résultats obtenus à un système d'application utilisant des silices nanoporeuses à vocation industrielle, et d'appréhender en particulier l'influence de la structure poreuse de ces agrégats, sur l'adsorption de polymère et donc sur leurs façons de s'agencer dans le film composite.

Dans une troisième partie, l'étude a consisté à préciser le rôle de la structure, de la porosité et des propriétés viscoélastiques sur la problématique de fixation et de localisation d'une encre à la surface d'un film.

Dans une quatrième partie, ces mélanges polymères – agrégats poreux, sont évalués en application papetière, où ils sont utilisés comme sauce de couchage pour définir des papiers à impression « jet d'encre » couleur haute définition.

Au niveau des interactions polymères – silices élémentaires, il a été démontré que l'adsorption de polymères, contenant des groupes alcool ou éther sur les silices de précipitation, dépendent pour l'essentiel des interactions polymère – solvant et de l'encombrement du polymère en phase dilué. Dans le cas des silices colloïdales, l'effet de la courbure des surfaces est très importante et limite la déformation du polymère. Il

existe une loi d'échelle entre la déformation du polymère (δ/R_G) lors de l'adsorption et la dimension de celui-ci en solution (R_G), qui est générale à tous les polymères de ce type.

La formation d'un film composite dépend fortement des propriétés du polymère et en particulier du paramètre d'interaction polymère-eau. Dans le cas d'un polymère flexible de type PVA de χ proche de 0.5 on observe la formation de clusters de silice par déplétion des particules de silice. La taille et la densité du cluster sont liées par une loi puissance à la fraction volumique en silice dans le composite.

Dans le cas d'un polymère flexible de type PEO de χ très inférieur à 0.5, la formation de clusters de silice n'est pas observée, mais ce type de polymère ne permet pas d'obtenir de films cohésifs.

Dans le cas d'un polymère rigide de type HPMC de χ inférieur à 0.5 on obtient des films cohésifs dans lesquels la silice est distribuée de façon homogène.

La structure des films a été déterminée par des mesures de diffusion de neutrons et l'observation d'images MET. L'effet de protection contre l'agrégation du HPMC a été testé sur des films mixtes PVA/HPMC. Dans ces systèmes, la formation des clusters est toujours observée, mais les clusters sont moins denses que dans le cas du PVA seul.

L'arrangement structural des silices à l'intérieur du composite influence les propriétés mécaniques des films. Les mesures de traction – élongation, ainsi que les images MEB mettent en évidence que les silices nanométriques dans une matrice PVA ont un effet renforçant très marqué. L'optimum est situé pour des fractions volumiques de silices dans le composite de 0.25, soit au voisinage du seuil de percolation. Dans le cas des mélanges HPMC-S47, les propriétés mécaniques sont mauvaises puisque des vides se forment autour des particules à cause de la faible concentration de polymère dans la couche de polymère adsorbée. Ces vides formés par la décohésion du polymère de la surface des silices sous contrainte ne permettent pas une bonne dissipation viscoélastique de la contrainte.

La comparaison des interactions entre les silices modèles et les agrégats poreux permet de mettre en évidence la restriction d'adsorption induite par la structure propre des agrégats poreux, pour laquelle le polymère n'a pas complètement accès. L'adsorption de polymère sur les agrégats poreux dépend du rapport de taille entre

l'épaisseur de polymère adsorbée et le diamètre d'accès des pores. D'autre part, il a été montré, qu'il existe une loi d'échelle qui relie la concentration de polymère dans les poreux et la taille de la macromolécule.

L'arrangement des agrégats poreux à l'intérieur de la matrice de polymère dépend de la même façon que les silices élémentaires, de la chimie de surface des silices et de la structure propre de l'agrégat. En fait, si le polymère ne « mouille » pas la surface de la silice pour des raisons structurales (effet d'exclusion de taille), ou pour des raisons d'affinité, liées à la chimie de surface (pH, force ionique), l'interaction entre le polymère et les silices est faible et celles-ci ne seront pas bien protégées contre l'agrégation, lors du procédé de séchage et observe des séparations de phases, avec d'un côté des zones riches en polymère et de l'autre des zones riches en silices.

L'application de ces systèmes au couchage du papier a mis en évidence l'influence de l'organisation structurale d'agents de rétention d'encre sur la qualité de l'impression jet d'encre. Celle-ci dépend du volume poreux effectif des agrégats après adsorption de polymère. Cette capacité à retenir la partie aqueuse de l'encre, grâce à un volume poreux suffisant, dépend directement des interactions entre le liant et les surfaces des silices. Ces interactions varient selon le polymère, la chimie de surface de la silice, mais surtout dans le cas des agrégats poreux, de leurs structures propres. C'est la capacité de « mouiller » la surface poreuse des structures qui définit l'arrangement structural des silices dans la matrice polymérique. Celle-ci dépend surtout du rapport de taille entre le diamètre d'accès du pore et l'épaisseur de polymère pouvant s'adsorber. Plus le polymère accède à la surface poreuse de l'agrégat, et plus le volume poreux effectif est restreint, ce qui entraîne une faible capacité de rétention de l'encre là où elle a été déposée et par conséquent une mauvaise qualité d'impression.

En jouant directement sur la taille du pore, il devrait être possible de maîtriser l'accessibilité du polymère à la surface poreuse, c'est-à-dire en bout de ligne, de maîtriser le volume poreux effectif et la capacité de rétention de l'encre. D'ailleurs la taille du pore a également une influence sur la séparation des constituants de l'encre, soit sur l'étalement de son film à la surface du couchage et donc sur la brillance de l'impression. Contrôler la taille du pore devient nécessaire pour optimiser la qualité de

l'impression jet d'encre, et obtenir ainsi une résolution et une brillance du film d'encre de très haute qualité.

BIBLIOGRAPHIE

-
- 1 Lehtinen E., Papermaking science and Technology- Book 11, Pigment coating and surface sizing of paper, Chp. 1 Introduction to pigment coating of paper, Helsinki University of Technologies, pp1-27, (2000)
 - 2 Laperrière C., Daneault C., Notes de Cours : Couchage du Papier, GPA 6017, Université du Québec à Trois-Rivières, 2001
 - 3 Paper Coating Additives, A Project of the Coating Additives Committee of the Coating and Graphic Arts Division Committee Assignment: 880101.01, Kane R.J., Task Group Chairman, Tappi Press, (1995)
 - 4 Järnström L., Wikström M., Rigdahl M., Porous mineral particles as coating pigments, Nordic Pulp and Paper Research Journal, vol.15, n°2, pp 88-97, (2000)
 - 5 Li T-Q. Häggkvist M., Ödberg L., The porous structure of paper coatings studied by water diffusion measurements, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, vol.159, pp 57-63, (1999)
 - 6 Lepoutre P., Liquid Absorption and coating porosity, Paper Technology and Industry, pp 298-300, (1978)
 - 7 Lepoutre P., De Grâce J.H., Ink transfer characteristics and coating structure, Paper Technology and Industry, pp 301-304, (1978)
 - 8 Chapman D.M., Coating Structure Effects on Ink-Jet Print Quality, Coating Conference, pp 73-93, (1997)
 - 9 Chapman D.M., Michos D., Novel Silica Gels Glossy, Ink-Receptive Coatings, Journal of Imaging Science and Technology, vol.44, n°5, pp 418-422, (2000)

-
- 10 Hladnik A., Muck T., Characterization of pigments in coating formulations for high-end ink-jet papers, *Dyes and Pigments*, vol. 54, pp 253-263, (2002)
 - 11 Foissy A., Persello J., The surface properties of Silicas, John Wiley and Sons Ltd., Ed. A.P. Legrand, pp365-414, (1998)
 - 12 Hiemstra T., De Wit J.C.M., Van Riemsdijk W.H., Multisite proton adsorption modelling at the solid/solution interface of (hydr)oxides: A new approach, Part 2 : Application to various important (hydr)oxides, *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol 133, N°1, pp 105-117, (Nov 1999)
 - 13 Persello J., Adsorption on silica surfaces, Chp. 10 – Surface and Interface Structure of Silicas, pp 297-342, Edité par Papirer E., Marcel Dekker Inc., (2000)
 - 14 Young R.J., Lovell P.A., Introductions to polymers 2nd edition, Chapman & Hall, pp 98-121, (1991)
 - 15 Miller-Chou B.A., Koenig J.L., A review of polymer dissolution, *Progress in Polymer Science*, vol. 28, pp 1223-1270, (2003)
 - 16 Fontanille M., Gnanou Y., Chimie et physico-chimie des polymères, Dunod, (2002)
 - 17 Allcock H.R., Lampe F.W., Contemporary Polymer Chemistry 2nd Ed., Prentice Hall, (1990)
 - 18 Boenig H.V., Structure and Properties of Polymers, Georg Thieme Publishers, John Wiley & Sons, (1973)
 - 19 Hiemenz P.C., Polymer chemistry : The basics concept, Marcel Dekker Inc., pp 1-72, (1984)
 - 20 Hopfinger A.J., Conformational Properties of Macromolecules, Academic Press, (1973)

-
- 21 Murrell J.N., Boucher E.A., Properties of liquids and solutions, John Wiley & Sons Ltd., (1982)
- 22 De Gennes P.G., Scaling Concepts in Polymer Physics, Cornell University Press, (1979)
- 23 Nowicki W., Structure and Entropy of a Long Chain in the Presence of Nanoparticles, *Macromolecules*, vol.35, pp 1424-1436, (2002)
- 24 Russel W.B., Saville D.A., Schowalter W.R., Colloidal Dispersions, Cambridge University Press, (1989)
- 25 Fleer G.J., Cohen Stuart M.A., Scheutjens J.M.H.M, Cosgrove T., Vincent B., *Polymers at Interfaces*, Chapman & Hall, (1998)
- 26 Myers D., *Surfaces, interfaces, and colloids* 2nd Ed., John Wiley & Sons Ltd, pp 79-96, (1999)
- 27 Everett D.H., *Colloid Science Vol.1, Specialist Periodical Report*, The chemical Society, pp 103-122, (1973)
- 28 Wind B., Killmann E., Adsorption of polyethylene oxide on surface modified silica-stability of bare and covered particles in suspension, *Colloid Polymer Science*, vol. 276, pp 903-912, (1998)
- 29 Giesbers M., Kleijn J.M., Fleer G.J., Cohen Stuart M.A., Forces between polymer-covered surfaces : a colloidal probe study, *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 142, pp 343-353, (1998)
- 30 Mathur S., Moudgil B.M., Adsorption mechanism(s) of poly(ethylene oxide) on oxide surfaces, *Journal of Colloid and Interface Science*, vol.196, pp 92-98, (1997)

-
- 31 Rachas I., Tadros T.F., Taylor P., The displacement of adsorbed polymer from silica surfaces by the addition of a non-ionic surfactant, *Colloids and surfaces, A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol.161, pp 307-319, (2000)
- 32 Pattanayek S.K., Jukevar V.A., Prediction of Adsorption of Nonionic Polymers from Aqueous Solutions to Solid Surfaces, *Macromolecules*, vol. 35, pp 9574-9585, (2002)
- 33 Kapsabelis S., Prestidge C.A., Adsorption of Ethyl(hydroxyethyl)cellulose onto silica particles : The role of surface chemistry and temperature, *Journal of Colloid and Interface Science*, vol.228, pp 297-305, (2000)
- 34 Zhang J., Pelton R., Wagberg L., Rundöf M., The Effect of Molecular Weight on the Performance of Paper Strenght-Enhancing Polymers, *Journal of Pulp and Paper Science*, vol.27, n°5, (2001)
- 35 Ghodbane J., Denoyel R., Competitive adsorption between non-ionic polymers and surfactants on silica, *Colloids and Surfaces, A : Physicochemical and Engineering Aspects*, vol.127, pp 97-104, (1997)
- 36 Cosgrove T., Mears S.J., Obey T., Thomson L., Wesley R.D., Polymer, particle, surfactant interactions, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol.149, pp 329-338, (1999)
- 37 Huang Y., Gupta V.K., Effects of physical heterogeneity on the adsorption of poly(ethylene oxide) at a solid-liquid interface, *Macromolecules*, vol.34, pp 3757-3764, (2001)
- 38 Wall S., *Handbook of Applied Surface and Colloid Chemistry*, vol. 2, Chp. 1 Solid Dispersions, pp 3-21, Edited by Holmberg K., John Wiley & Sons Ltd., (2002)
- 39 Hiemenz P.C, Rajagopalan R., *Principles of Colloid and Surface Chemistry* 3th Ed., Marcel Dekker Inc., (1997)

-
- 40 Zamam A.A., Effect of polyethylene oxide on the viscosity of dispersions of charged silica particles : interplay between rheology, adsorption, and surface charge, *Colloid Polymer Science*, vol.278, pp 1187-1197, (2000)
- 41 Bowen W.R., Williams P.M., The osmotic Pressure of Electrostatically Stabilized Colloidal Dispersions, *Journal of Colloid and Interface Science*, vol.184, pp 241-250, (1996)
- 42 Israelachvili J.N., *Intermolecular and Surface Forces* 2nd Ed., Academic Press, (1991)
- 43 Zholkovskij E.K., Czarnecki J., Masliyah; J.H., Electrostatic Repulsion in Concentrated Disperse Systems I Contribution of Electrostatic Interaction to Osmotic Pressure , *Journal of Colloid and Interface Science*, vol.234, pp 293-315, (2001)
- 44 Belloni L., Ionic condensation and charge renormalization in colloidal suspensions, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol.140, pp 227-243, (1998)
- 45 Quesada-Perez M., Callejas-Fernandez J., Hidalgo-Alvarez R, Interaction potentials, Structural ordering and effective charges in dispersions of charged colloidal particles, *Advances in Colloid and Interface Science*, vol.95, pp 295-315, (2002)
- 46 Quesada-Perez M., Callejas-Fernandez J., Hidalgo-Alvarez R., Renormalization process in the charge density of polymer colloids, *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, vol.159, pp 239-252, (1999)
- 47 Groot R.D., Ion condensation on solid particles: Theory and simulations, *Journal of Chemical Physics*, vol.95, n°12, pp 9191-9203, (1991)
- 48 Alexander S. and all., Charge renormalization, osmotic pressure, and bulk modulus of colloidal crystals :Theory, *Journal of Chemical Physics*, vol.80, n°11, pp 5776-5781, (1984)

-
- 49 von Grünberg H.H., Chemical Charge Regulation and Charge Renormalization in Concentrated Colloidal Suspensions, *Journal of Colloid and Interface Science*, vol.219, pp 339-344, (1999)
- 50 Ponomarev A.L., Sewell T.D., Durning C.J., Adsorption of Isolated, Flexible Polymers onto a Strongly Attracting Surface, *Macromolecules*, vol.33, pp 2662-2669, (2000)
- 51 de Gennes P.G., Polymers at an Interface; a simplified view, *Advances in Colloid and Interfaces Science*, vol.27, pp 189-209, (1987)
- 52 Leong Y.K., Scales P.J., Healy T.W., Boger D.V., Interparticle Forces Arising from Adsorbed Polyelectrolytes in Colloidal Suspensions, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 95, pp 43-52, (1995)
- 53 Zaman A.A., Delorme N., Effect of polymer bridging on rheological properties of dispersions of charged silica particles in the presence of low-molecular weight physically adsorbed poly(ethyleneoxide), *Rheologica Acta*, vol.41, pp 408-417, (2002)
- 54 Biggs S., Proud A.D., Forces between Silica Surfaces in Aqueous Solution of a Weak Polyelectrolyte, *Langmuir*, vol. 13, pp 7202-7210, (1997)
- 55 Tadmor R., Klein J., Additional Attraction between Surfactant-Coated Surfaces, *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 247, pp 321-326, (2002)
- 56 de Joannis J., Jimenez J., Rajagopalan R., Bitsanis I., Compression of an Adsorbed Polymer Layer of Fixed Mass : A Monte Carlo Study, *Macromolecules*, vol. 34, pp 4597-4605, (2001)
- 57 Klein J., Luckham P.F., Forces between Two Adsorbed Poly(ethylene oxide) Layers in a Good Aqueous Solvent in the Range 1-150 nm, *Macromolecules*, vol.17, pp 1041-1048, (1984)

-
- 58 Ortega-Vinuesa J.L., Martin-Rodriguez A., Hidalgo-Alvarez R., Colloidal Stability of Polymer Colloids with Different Interfacial Properties : Mechanisms, *Journal of Colloid and Interface Science*, vol.184, pp 259-267, (1996)
- 59 Romero-Cano M.S., Martin-Rodriguez A., de las Nieves F.J., Electrosteric Stabilization of Polymer Colloids with Different Functionality, *Langmuir*, vol.17, pp 3505-3511, (2001)
- 60 Liu S.F., Legrand V., Gourmand M., Lafuma F., Audebert R., General phase and rheological behavior of silica/peo/water systems., *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol.111, pp 139-145, (1996)
- 61 Chodanowski P., Stoll S., Polyelectrolyte Adsorption on Charged Particles in the Debye-Hückel Approximation" A Monte Carlo Approach, *Macromolecules*, vol.34, pp 2320-2328, (2001)
- 62 Biggs S., Steric and Bridging Forces between Surfaces Bearing Adsorbed Polymer : An Atomic Force Microscopy Study, *Langmuir*, vol.11, pp 156-162, (1995)
- 63 Braithwaite G.J.C., Howe A., Luckham P.F., Interactions between Poly(ethylene oxide) Layers Adsorbed to Glass Surfaces Probed by Using a Modified Atomic Force Microscope, *Langmuir*, vol.12, pp 4224-4237, (1996)
- 64 Lafuma F., Wong K., Cabane B., Bridging of colloidal particles through adsorbed polymers, *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 143, n°1, pp 9-21, (1991)
- 65 Hunter R.J., *Foundations of Colloid Science*, Chp. 12 : Double Layer Interaction and Particle Coagulation, pp 581-637, 2nd Edition, Oxford University Press, (2001)
- 66 Burns J.L., de Yan Y., Jameson G.J., Biggs S., Relationship between interaction forces and the structural compactness of depletion flocculated colloids, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol.162, pp 265-277, (1999)

-
- 67 Verma R., Crocker J.C., Lubensky T.C., Yodh A.G., Attractions between Hard Colloidal Spheres in Semiflexible Polymer Solutions, *Macromolecules*, vol.33, pp 177-186, (2000)
- 68 Cuesta J.A., Martinez-Raton Y., A density functionnal approach to depletion interaction, *Journal of Physics : Condensed Matter*, vol.11. pp 10107-10118, (1999)
- 69 Rudhardt D., Bechinger C., Leiderer P., Repulsive depletion interactions in colloid-polymer mixtures, *Journal of Physics : Condensed Matter*, vol.11, pp 10073-10078, (1999)
- 70 Burns J.L., de Yan Y., Jameson G.J., Biggs S., The rheology of concentrated suspensions of depletion-flocculated latex particles, *Colloids and Interfaces A: Physicochemical Engineering Aspects*, vol.214, pp 173-180, (2003)
- 71 Piech M., Walz J.Y., Direct Measurement of Depletion and Structural Forces in Polydisperse, Charge Systems, *Journal of Colloid and Interface Science*, vol.253, pp 117-129, (2002)
- 72 Biggs S, Burns J.L., de Yan Y., Jameson G.J., Jenkins P., Molecular Weight Dependence of the Depletion Interaction between Silica Surfaces in Solutions of Sodium Poly(styrene sulfonate), *Langmuir*, vol.16, pp 9242-9248, (2000)
- 73 Yamazaki S., Kawaguchi M., Kato T., Polymer Depletion-Induced Instability of Silica Suspensions in the Presence of Flexible and Semiflexible Polymers, *Journal of Colloids and Interface Science*, vol. 254, pp 396-401, (2002)
- 74 Piech M., Weronski P., Wu X., Walz J.Y., Prediction and Measurement of the Interparticle Depletion Interaction Next to a Flat Wall, *Journal of Colloid and Interface Science*, vol.247, pp 327-341, (2002)

-
- 75 Tuinier R., Lekkerkerker H.N.W., Aarts D.G.A.L., Interaction potential between two spheres mediated by excluded volume polymers, *Physical Review E*, vol.65, Rapid Communication, (2002)
- 76 Burns J.L., de Yan Y., Jameson G.J., Biggs S., The Effect of Molecular Weight of Non-Adsorbing Polymer on the Structure of Depletion-Induced Flocs, *Journal of Colloid and Interface Science*, vol.247, pp 24-32, (2002)
- 77 de Yan Y., Burns J.L., Jameson G.J., Biggs S., The structure and strength of depletion force induced particle aggregates, *Chemical Engineering Journal*, vol.80, pp 23-30, (2000)
- 78 Hunter R.J., *Introduction to Modern Colloid Science*, Oxford University Press, (1993)
- 79 Berthelot J.-M., *Matériaux composites – Comportement mécanique et analyse des structures*, 3^e Ed., Technique et Documentation, (1999)
- 80 Donnet J.B., Voet A., *Carbon black physics, chemistry and elastomer reinforcement*, Marcel Dekker Ed., New-York, (1976)
- 81 Leblanc J.L., Rubber-filler interactions and rheological properties in filled compounds, *Progress in Polymer Science*, vol.27, pp 627-687, (2002)
- 82 A Pulp and Paper Canada Special Report, Graphic pop, smooth print runs from “nano-paper”, *Pulp & Paper Canada*, vol.103, n°1, pp19-22, (2002)
- 83 Nielsen L.E., *Mechanical properties of polymers*, Van Nostrand Reinhold Company, (1962)
- 84 Ward I.M., *Mechanical properties of solid polymers*, John Wiley & Sons Ltd, pp 270-329, (1971)
- 85 Guth E., Gold O., *Physical Review*, vol.53, pp 322-328, (1938)

-
- 86 Manson J.A., Sperling L.H., Polymer blends and composite, Plenum Press, New-York, (1976)
- 87 Botti A., Pyckhout-Hintzen W., Richter D., Straube E., Filled elastomers: polymer chain and filler characterisation by a SANS-SAXS approach, *Physica A*, vol.304, pp 230-234, (2002)
- 88 Mélé P., Marceau S., Brown D., de Puydt Y., Albérola N.D., Reinforcement effects in fractal-structure-filled rubber, *Polymer*, vol. 43, pp 5577-5586, (2002)
- 89 Donnet J.B., Nano and microcomposites of polymers elastomers and their reinforcement, *Composites Science and Technology*, vol.63, pp 1085-1088, (2003)
- 90 Jianfen J., Cai J.J., Salovey R., Model filled rubber IV :Dependence of stress-strain relationship on filler particle morphology, *Journal of Materials Science*, n°34, pp 4719-4726, (1999)
- 91 Bokobza L., Reinforcement of Elastomeric Networks by Fillers, *Macromolecule Symposium*, n°171, pp 163-170, (2001)
- 92 Nunes R.C.R., Fonseca J.L.C., Pereira M.R., Polymer-filler interactions and mechanical properties of a polyurethane elastomer, *Polymer Testing*, vol.19, pp 93-103, (2000)
- 93 Boonstra B.B., Cochrane H., Dannenberg M., Reinforcement of silicone rubber by particulate silica, *Rubber Chemistry and Technology*, vol.48, n°4, pp 558-576, (1975)
- 94 Wu C.L., Zhang M.Q., Rong M.Z., Friedrich K., Tensile performance of low nanoparticles filled-polypropylene composites, *Composites Science and Technology*, vol.62, pp 1327-1340, (2002)
- 95 Voet A., Morawski J.C., Donnet J.B., Reinforcement of elastomers by silica, *Rubber Chemistry and Technology*, vol.50, n° 2, pp 342-355, (1977)

-
- 96 Bokobza L. & all., Effects of Filler Particle/Elastomer Distribution and Interaction composite Mechanical Properties, *Chem Mater*, vol.14, pp 162-167, (2002)
- 97 Westerman S., Kreitschmann M, Pyckhout-Hintzen W., Richter D., Matrix Chain Deformation in Reinforced Networks: a SANS approach, *Macromolecules*, vol.32, pp 5793-5802, (1999)
- 98 Nakamura Y., Okabe S., Iida T., Nagata K., Nigo H., Mechanical Properties of Poly(vinyl Chloride) Filled with Silica Particles, *Polymers & Polymer Composites*, vol. 7, n° 1, pp 33-40, (1999)
- 99 Nakamura Y., Okabe S., Yoshimoto N., Iida T., Effect of Particle Shape on the Mechanical Properties of Particle-Filled PVC, *Polymers & Polymer Composites*, vol.6, n° 6, pp 407- 414, (1998)
- 100 Deng Q., Hahn J.R., Strasser J., Preston J.D., Burns G.,T., Reinforcement of silicone elastomers with treated silica xerogels : silica – silicone IPNs, *Rubber Chemistry and Technology*, vol.73, pp 647- 665, (2000)
- 101 M^cCarthy D.W., Mark J.E., Schaeffer D.W., Synthesis, structure, and properties of hybrid organic-inorganic composites based on polysiloxanes. I. Poly(dimethylsiloxane) elastomers containing silica, *Journal of Polymer Science*, vol.36, pp 1167-1189, (1998)
- 102 Engstrom G., Rigdahl M., Binder Migration-Effect on printability and print quality, *Nordic Pulp and Paper Research Journal*, vol. 7, n°2, pp 55-74, (1992)
- 103 Glatter T., Bousfield D.W., Print gloss development on a model substrate, *Tappi Journal*, vol. 80, pp 125-132, (1997)
- 104 Aspler J.S., Interactions of ink and water with the paper surface in printing, *Nordic Pulp and Paper Research Journal*, n°1, pp 68-74, (1993)

105 Martic G., de Coninck J., Blake T.D., Influence of the dynamic contact angle on the characterization of porous media, *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 263, pp 213-216, (2003)

106 Muster T.H., Prestidge C.A., Hayes R.A., Water adsorption kinetics and contact angles of silica particles, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol.176, pp 253-266, (2001)

107 Popovich L.L., Feke D.L., Manas-Zloczower I., Influence of physical and interfacial characteristics on the wetting and the spreading of fluids on powders, *Powder Technology*, vol. 104, pp 68-74, (1999)

108 Neimo L., *Papermaking Science Technology*, Book 4, *Papermaking Chemistry*, Chp.7 Internal sizing of paper, Helsinki University of Technologies, pp151-203, (1999)

109 Schoelkopf J., Gane P.A.C., Ridgway C.J., Matthews G.P., Influence of inertia on liquid absorption into paper coating structures , *Nordic Pulp and Paper Research Journal*, vol.15, n°5, pp 422-430, (2000)

110 Ridgway C.J., Gane P.A.C., Dynamic absorption into simulated porous structure, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol.206, pp 217-239, (2002)

111 Schoelkopf J., Gane P.A.C., Ridgway C.J., Matthews G.P., Practical observation of deviation from Lucas-Washburn scaling in porous media, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 206, pp 445-454, (2002)

112 Schoelkopf J., Ridgway C.J., Gane P.A.C., Matthews G.P., Spielmann D.C., Measurement and Network Modeling of Liquid Permeation into Compacted Mineral Blocks, *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 227, pp 119-131, (2000)

113 Hamraoui A., Nylander T., Analytical Approach for the Lucas-Washburn Equation, *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 250, pp 415-421, (2002)

-
- 114 Modaressi H., Garnier G., Mechanism of Wetting and Absorption of Water Droplets on Sized Paper : Effects of Chemical and Physical Heterogeneity, *Langmuir*, vol.18, pp 642-649, (2002)
- 115 Quéré D., Raphaël E., Ollitrault J-Y., Rebounds in a Capillary Tube, *Langmuir*, vol. 15, pp 3679-3682, (1999)
- 116 Hamraoui A., Thuresson K., Nylander T., Yaminsky V., Can a Dynamic Contact Angle Be Understood in Terms of a Friction Coefficient?, *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 226, pp 199-204, (2000)
- 117 Lago M., Araujo M., Capillary Rise in Porous Media, *Journal of Colloid and Interface Science*, vol.234, pp 35-43, (2001)
- 118 Lehtinen E., Papermaking science and Technology- Book 11, Pigment coating and surface sizing of paper, Chp. 1 Introduction to pigment coating of paper, Helsinki University of Technologies, pp1-27, (2000)
- 119 Donigan D.W., Ishley J.N., Wise K.J., Coating pore structure and offset printed gloss, *TAPPI Journal*, vol.80, n°5, pp 163-171, (1997)
- 120 Apel-Paz M., Marmur A., Spreading of liquids on rough surfaces, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 146, pp 273-279, (1999)
- 121 Johnson R.W., Abrams L., Maynard R.B., Amick T.J., Use of mercury porosimetry to characterize pore structure and model end-use properties of coated papers – Part I: Optical and strength properties, *Tappi Journal*, vol. 82, n°1, pp 239-250, (1999)
- 122 Zang Y.H., Aspler J.S., The influence of coating structure on the ink receptivity and print gloss of model clay coatings, *TAPPI Journal*, vol.78, n°1, pp147-154, (1995)

-
- 123 Havlinova B., Hornakova L., Brezova V., Liptakova Z., Kindernay J., Jancovicova V., Ink receptivity on paper – characterization of paper materials, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol.168, pp 251-259, (2000)
- 124 Desjumaux D., Bousfield D.W., Glatter T.P., Donigan D.W., Ishley J.N., Wise K.J., Influence of Pigment Size on Wet Ink Gloss Development, *Journal of Pulp and Paper Science*, vol.24, n°5, pp150-155, (1998)
- 125 Preston J.S., Elton N.J., Husband J.C., Dalton J., Heard P.J., Allen G.C., Investigation into the distribution of ink components on printed coating paper Part 1: optical and roughness considerations, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 205, pp 183-198, (2002)
- 126 Dalton J.S., Preston J.S., Heard P.J., Allen G.C., Elton N.J., Husband J.C., Investigations into the distribution of ink components throughout printed coating paper Part 2: Utilising XPS and SIMS, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 205, pp 199-213, (2002)
- 127 Rousu S., Gane P., Spielman D., Eklund D., Separation of off-set ink components during absorption into pigment coating structures, *Nordic Pulp and Paper Research Journal*, vol.15, n°5, pp 527-535, (2000)
- 128 Donigan D.W., Wernett P.C., Mc Fadden M.G., Mc Kay J.J., Ink-jet dye fixation and coating pigments, *Tappi Journal*, vol. 82, n°8, pp 175-182, (1999)
- 129 Holman R.K., Uhland S.A., Cima M.J., Sachs E., Surface Adsorption Effects in the Inkjet Printing of an Aqueous Polymer Solution on a Porous Oxide Ceramic Substrate, *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 247, pp 266-274, (2002)
- 130 Arai T., Yamasaki T., Suzuki K., Ogura T., Sakai Y., The Relationship Between Print Mottle and Binder Migration, *Tappi Journal*, n°5, pp 47-52, (1988)

-
- 131 Zang Y.H., Aspler J.S., The Effect of Surface Binder Content on Print Density and Ink Receptivity of Coated Paper, *Journal of Pulp and Paper Science*, vol.24, n°5, pp 141-145, (1998)
- 132 Desjumaux D.M., Bousfield D.W., Glatter T.P., Van Gilder R.L., The influence of latex type and concentration on ink gloss dynamics, *Progress in Organic Coating*, vol. 38, pp 89-95, (2000)
- 133 Engsröm G., Rigdahl M., In-situ studies of water drainage from wet coating layers, *Tappi Journal*, vol. 69, n°1, pp 86-, (1986)
- 134 Engsröm G., Rigdahl M., Kline J., Alrhoos J., Binder Distribution and Mass Distribution of the Coating Layer – Cause and Consequence, *Tappi Journal*, n°5, pp 171-179, (1991)
- 135 Al-Turaif H., Bousfield D.W., LePoutre P., The influence of the substrate absorbency on coating surface chemistry, *Progress in Organic Coating*, vol. 1204, pp 1-9, (2002)
- 136 Xiang Y., Bousfield D.W., Influence of Coating Structure on Ink Tack Dynamics, *Journal of Pulp and Paper Science*, vol.26,n°6, pp 221-227, (2000)
- 137 Chinga G., Helle T., Relationships Between the Coating Surface Structural Variation and Print Quality, *Journal of Pulp and Paper Science*, vol. 29, n°6, pp 179-184, (2003)
- 138 Preston J.S., Elton N.J., Legrix A., Nutbeem C., Husband J.C., The Role of Pore Density in the Setting of Offset Printing Ink on Coated Paper, *Tappi Journal*, n°3, pp 3-5, (2002)
- 139 Ridgway C.J., Gane P.A.C., Controlling the absorption dynamic of water-based ink into porous pigmented coating structures to enhance print performance, *Nordic Pulp and Paper Research Journal*, vol.17, n°2, pp 119-129, (2002)

-
- 140 Götsching L., Pakarinen H., Papermaking Science and Technology – Book 7, Recycled Fiber and Deinking, Chp. 8 Deinkability of printing inks, Helsinki University of Technology, pp 267-305, (2000)
- 141 Williams R.L., Paper and ink relationships, (1985)
- 142 Guide pratique de la granulométrie laser, Malvern Ltd., (1997)
- 143 Yang H., Zhu P., Peng C., Ma S., Zhu Q., Fan C., Viscosimetric study of polyvinyl alcohol in NaCl/water solutions ranged from dilute to extremely dilute concentrations, European Polymer Journal, vol. 37, pp 1939-1942, (2001)
- 144 Spalla O., Nabavi M., Minter J., Cabane B., Osmotic compression of mixtures of polymers and particles, Colloid Polymer Science, vol. 274, pp 555-567, (1996)
- 145 Iler R.K., The Chemistry of Silica, Wiley & Sons Ed., New-York, (1979)
- 146 Dabrowski A., Adsorption-from theory to practice, Advances in Colloid and Interface Science, vol. 93, pp 135-224, (2001)
- 147 Leon y Leon C.A., New perspectives in mercury porosimetry, Advances in Colloid and Interface Science, vol. 76-77, pp 341-372, (1998)
- 148 Rigby S.P., Barwick D., Fletcher R.S., Riley S.N., Interpreting mercury porosimetry data for catalyst supports using semi-empirical alternatives to the Washburn equation, Applied Catalysis A: General, vol. 238, pp 303-318, (2003)
- 149 Rigby S.P., Edler K.J., The Influence of Mercury Contact Angle, Surface Tension, and Retraction Mechanism on the Interpretation of Mercury Porosimetry Data, Journal of Colloid and Interface Science, vol. 250, pp 175-190, (2002)
- 150 Polymer Data Handbook, Oxford University Press Inc., (1999)

-
- 151 Clasen C., Kulicke W.M., Determination of viscoelastic and rheo-optical material functions of water-soluble cellulose derivatives, *Progress in Polymer Science*, vol. 26, pp 1839-1919, (2001)
- 152 Lewandowska K., Staszewska D.U., Bohdanecky M., The Huggins viscosity coefficient of aqueous solution of poly(vinyl alcohol), *European Polymer Journal*, vol.37, pp 25-32, (2001)
- 153 Venohr H., Fraaije V., Strunk H., Borchard W., Static and Dynamic Light Scattering from Aqueous Poly(ethylene oxide) Solutions, *European Polymer Journal*, vol.34, n°5-6, pp 723-732, (1998)
- 154 Brandrup J., Immergut E.H., *Polymer Handbook*, 1st Edition, Interscience Publishers, John Wiley & Sons, (1967)
- 155 Killmann E., Adsorption on silica surfaces, Chp 15 : Polymer and Polyelectrolyte Adsorption – Stability of Silica Suspensions, pp 463-521, Edité par Papirer E., Marcel Dekker Inc., (2000)
- 156 Cohen-Stuart M.A., Waajen F.H.W.H., Cosgrove T., Vincent B., Crowley T.L., Hydrodynamic Thickness of Adsorbed Polymer Layers, *Macromolecules*, vol.17, pp 1825-1830, (1984)
- 157 Tadros T.F., Adsorption of poly(vinyl alcohol) on silica at various pH values and its effect on the flocculation of the dispersion, *Journal of Colloid and Interface Science*, vol.64, pp 36-47, (1978)
- 158 van der Beek G.P., Cohen-Stuart M.A., The hydrodynamic thickness of adsorbed polymer layers measured by dynamic light scattering : effects of polymer concentration and segmental binding strength, *Journal de Physique (Paris)*, vol.49, pp 1449-1454, (1988)

-
- 159 Eremenko B.V., Malysheva M.L., Rusina O.D., Kutsevol N.V., Zeltonozskaya T.B., Adsorption of copolymers of poly(acrylamide) grafted to poly(vinyl alcohol) and its effect on the electrokinetic potential of silica, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol.98, pp 19-24, (1995)
- 160 Santhiya D., Subramanian S., Natarajan K.A., Malghan S.G., Surface Chemical Studies on the Competitive Adsorption of Poly(acrylic acid) and Poly(vinyl alcohol) onto Alumina, *Journal of Colloids and Surface Science*, vol.216, pp 143-153, (1999)
- 161 Tiberg F., Daicic J., Fröberg J., *Handbook of Applied Surface and Colloid Chemistry*, volume 1, Chp.7 Surface Chemistry of Paper, pp 123-173, Edited by Holmberg K., John Wiley & Sons Ltd., (2002)
- 162 Hunter R.J., *Foundations of Colloid Science*, Chp. 6 : Adsorption onto Solid Surfaces, pp 259-303, 2nd Edition, Oxford University Press, (2001)
- 163 Zaman A.A., Bjelopavlic M., Moudgil B.M., Effect of Adsorbed Polyethylene Oxide on the Rheology of Colloidal Silica Suspensions, *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 246, pp 290-298, (2000)
- 164 Ponton A., Quemada D., Lafuma F., Neel O., Studies of rheological behavior of colloidal silica suspensions with interaction potential, *Colloids and Surface, A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol.119, pp 255-259, (1996)
- 165 Greenwood R., Luckham P.F., Gregory T., The effect of particle size on the layer thickness of a stabilising polymer adsorbed onto two different classes of polymer latex, as determined from rheological experiments, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol.98, pp 117-125, (1995)
- 166 Martin J.L., George A., *Traité des matériaux*, Vol. 3-Caractérisation expérimentale des matériaux II, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, (1998)

-
- 167 Guinier A., Théorie et technique de la radiocristallographie, 3^e Edition, Dunod, (1964)
- 168 Ramsay J.D.F., Hoinkis E., Neutron scattering studies of the structure and mechanisms of adsorption in porous oxide gels, *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol.225, pp 200-204, (1998)
- 169 Ramsay J.D.F., Surface and pore structure characterisation by neutron scattering techniques, *Advances in Colloid and Interface Science*, n° 76-77, pp 13-37, (1998)
- 170 Hu X., Littrel K., Ji S., Pickles D.J., Risen Jr W.M., Characterization of silica-polymer aerogel composites by small-angle neutron scattering and transmission electron spectroscopy, *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 288, pp 184-190, (2001)
- 171 Ramsay J.D.F., Kallus S., Characterization of mesoporous silicas by in situ small-angle neutron scattering during isothermal gas adsorption, *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 285, pp 142-47, (2001)
- 172 Wong K., Lixon P., Lafuma F., Lindner P., Aguerre Charriol O., Cabane B., Intermediate Structures in Equilibrium Flocculation, *Journal of Colloid and Interface Science*, vol.153, pp 55-72, (1992)
- 173 Ferry J.D., *Viscoelastic Properties of Polymers*, John Wiley & Sons, New-York, (1970)
- 174 Persello J., Boisvert J.-P., Guyard A., Cabane B., Structure of nanometric silica clusters in polymeric composite materials, soumis à : *Journal of Physical Chemistry*
- 175 Boisvert J.-P., Persello J., Guyard A., Influence of the Surface Chemistry on the Structural and Mechanical Properties of Silica-Polymer Composites, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, vol.41, pp 3127-3138, (2003)

176 Napper D.H., Polymeric Stabilization of Colloidal Dispersions, Academic Press, London, (1983)

177 Collins E.A., Experiments in polymer science, John Wiley & Sons, (1973)

178 Garcia R., Gomez C.M., Codoner A., Abad C., Campos A., Comparative evaluation of the swelling and degrees of cross-linking in three organic gel packings for SEC through some geometric parameters, Journal of biochemical and biophysical methods, vol. 56, pp 53-67, (2003)

179 Osman M.A., Atallah A., Müller M., Suter U.W., Reinforcement of poly(dimethylsiloxane) networks by mica flakes, Polymer, vol. 42, pp 6545-6556, (2000)

180 Chodak I., Chorvath I., Novak I., Csomorova K., Crosslinked low density polyethylene filled with silica-I. The effect of filler on crosslinking, European Polymer Journal, vol. 28, n°1, pp 107-111, (1992)

181 Berriot J., Lequeux F., Montes H., Perrot H., Reinforcement of model filled elastomers : experimental and theoretical approach of swelling properties, Polymer vol.43, pp 6131-6138, (2002)

182 Chen X., Chen Z., Lu G., Bu W, Yang B., Measuring the swelling behaviour of polymer microspheres with different cross-linking densities and the medium-dependent color changes of the resulting latex crystal films, Journal of Colloid and Interface Science, vol. 264, pp 266-270, (2003)

183 Boisvert J.-P., Guyard A., Persello J., Influence of structural properties of nanoporous silica – polymer materials on ink absorption, Nordic Pulp and Paper Research Journal, vol.18, n°2, pp 210-216, (2003)

-
- 184 Boisvert J.-P., Guyard A., Persello J., Influence of Structural Properties on Non-Impact Printability of Nanostructured Silica-Polymer Coatings, *The Journal of Imaging Science and Technology*, vol.47, n°3, pp 256-262, (2003)
- 185 Oittinen P., Saarelma H., *Papermaking Science and Technology – Book 13, Printing*, Chp. 7 Optical imaging in printing, Helsinki University of Technology, pp 193-211, (2000)